
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CAMADAS
PICTÓRICAS**

Fernando Zenatti Fadanelli

00243761

Orientadora: Prof^a. D^{ra}. Lauren da Cunha Duarte

Coorientadora: Prof^a. D^{ra}. Christine Andraud

Porto Alegre

Dezembro, 2019

Fernando Zenatti Fadanelli

00243761

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE CAMADAS PICTÓRICAS

Trabalho de diplomação apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Prof^a. D^{ra}. Lauren da Cunha Duarte

Coorientadora: Prof^a. D^{ra}. Christine Andraud

Porto Alegre

Dezembro, 2019

RESUMO

O controle da estabilidade e a precisão das medidas hiperespectrais vem sendo amplamente discutido à medida que essas análises se popularizam em diferentes setores industriais, como o setor de controle de qualidade, e em diferentes institutos de pesquisa sobre o patrimônio cultural. O trabalho aqui desenvolvido faz parte do projeto *“DigiPi – Digital pigment: From colour in Cultural Heritage to industrial requirement in spectral metrology”*. O objetivo desse projeto é melhorar o controle, a estabilidade e a precisão das medições hiperespectrais através da determinação de novas expressões de medida de distâncias espectrais e da validação destas expressões pela análise e modelização das propriedades óticas de camadas pictóricas. Este trabalho visou determinar os índices de refração e coeficientes de absorção de certos pigmentos históricos (hematita, malaquita e magnesita) utilizados na produção de camadas pictóricas, além de fabricar e analisar essas camadas alterando diferentes parâmetros de fabricação. As propriedades óticas dos pigmentos foram medidas pelo método de imersão e as das camadas pictóricas por espectrofotometria. Não foi possível determinar as constantes óticas dos pigmentos estudados pelo método de imersão. Para facilitar o tratamento e análise dos dados provenientes das análises por espectrofotometria, um programa foi desenvolvido em Python para facilitar a criação e análise de uma extensa base de dados contendo espectros de reflexão e transmissão de diversas camadas pictóricas. Neste trabalho são detalhados os resultados dos ensaios de determinação da influência da espessura das camadas de hematita a influência da concentração de malaquita sobre as propriedades óticas das camadas pictóricas. Finalmente, indicações de possíveis novos métodos para determinar as constantes óticas dos pigmentos são dadas assim como sugestões para incrementar ainda mais a base de dados desenvolvida.

Palavras Chaves: Camadas pictóricas; pigmentos; espectrofotometria; método de imersão; hiperespectral.

ABSTRACT

The control of the stability and accuracy of hyperspectral measurements has been widely discussed as these analyses become popular in different industrial sectors, such as the quality control sector, and in different cultural heritage research institutes. The work developed here is part of the project "DigiPi - Digital pigment: From colour in Cultural Heritage to industrial requirement in spectral metrology". The aim of this project is to improve the control, stability and accuracy of hyperspectral measurements by determining new expressions for measuring spectral distances and validating these expressions by analyzing and modeling the optical properties of pictorial layers. The present work aimed to determine the refractive indexes and absorption coefficients of certain historical pigments (hematite, malachite and magnesite) used in the production of pictorial layers, in addition to manufacturing and analyzing these layers by changing different manufacturing parameters. The optical properties of the pigments were measured by the immersion method and those of the pictorial layers by spectrophotometry and hyperspectral imaging. It was not possible to determine the optical constants of the pigments studied by the immersion method. In order to facilitate the treatment and analysis of data from spectrophotometry analyses, a Python program was developed and allowed the creation and easy analysis of an extensive database containing reflection and transmission spectra of several pictorial layers. In this work the results of the tests to determine the influence of the thickness of the hematite and the influence of the malachite concentration on the optical properties of their pictorial layers are detailed. Finally, indications of possible new methods to determine the optical constants of the pigments are given as well as suggestions to further enhance the developed database.

Keywords: Pictorial layers; pigments; spectrophotometry; immersion method; hyperspectral imaging

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um cubo hiperespectral, caracterizado por duas coordenadas espaciais (x e y) e uma espectral (comprimento de onda).	7
Figura 2. As diferentes etapas do projeto DigiPi. As etapas a serem realizadas neste projeto de conclusão de curso estão indicadas em vermelho.	9
Figura 3. Diagrama esquemático da estratigrafia de uma pintura.	11
Figura 4. Variação do índice de refração (n) e do coeficiente de absorção (k) da hematita em função do comprimento de onda para diferentes autores [16–19].	14
Figura 5. Efeito da relação entre o índice de refração das partículas e do líquido em que estão suspensas sobre a difusão da luz.	18
Figura 6. Variação do índice de refração de partículas e líquidos de imersão em função do comprimento de onda incidente e seus efeitos nas curvas de transmissão difusa e especular.	19
Figura 7. À esquerda, molde plástico usado durante a etapa de secagem das camadas pictóricas. À direita, as diferentes superfícies obtidas.	24
Figura 8. Espectrofotômetro CARY 5000.	24
Figura 9. As diferentes configurações de medição possíveis com o acoplamento de uma esfera de integração a um espectrofotômetro. Imagem modificada de [32].	26
Figura 10. Esquema simplificado das ações realizadas pelo programa desenvolvido para processar os dados do espectrofotômetro (CARY 5000) e traçar as curvas desejadas. ...	27
Figura 11. Interface gráfica desenvolvida para facilitar a interação do utilizador com o programa responsável pelo tratamento dos dados fornecidos pelo espectrofotômetro sobre as camadas pictóricas.	28
Figura 12. Transmissão difusa (a) e especular (b) da malaquita precipitada. O índice de refração (n) do líquido usado durante cada análise é dado pela legenda à direita.	30
Figura 13. Resultados das medidas da transmissão difusa da alumina precipitada e em suspensão (a). Cubetas contendo apenas o líquido de imersão (incolor) e a mistura de alumina e líquido de imersão (b).	32
Figura 14. Resultados obtidos para as medições da transmissão difusa da mistura de alumina com diferentes líquidos de imersão a uma concentração de 200 g/L. Cada curva é colorida de acordo com a cor final da suspensão (a).	33
Figura 15. Efeito da concentração de suspensões de alumina em líquido de imersão ($n = 1,7400$) sobre o seu espectro de transmissão difusa.	35
Figura 16. Efeito do tempo decorrido entre o fim da agitação e o início da medição nas curvas de transmissão difusa para uma solução de 200 g/L de alumina α em um líquido de imersão com um índice de $n = 1,7400$	35
Figura 17. Resultados das medidas de transmissão difusa (a) e total (b) da magnesita em solução com líquidos de imersão à 200 g/L para diferentes líquidos de imersão. O índice de refração (n) do líquido utilizado para obter cada curva é dado à direita.	37
Figura 18. Espectro de transmissão difusa (a) e reflexão difusa (b) para a superfície mate das camadas pictóricas contendo hematita. A espessura das camadas (direita) é fornecida em micrômetros.	39
Figura 19. Espectro de transmissão difusa (superior) e reflexão difusa (inferior) para a superfície brilhante das camadas pictóricas contendo hematita. A espessura das camadas (direita) é fornecida em micrômetros.	40

Figura 20. Espectros de reflexão especular para a superfície brilhante das camadas pictóricas contendo hematita. A legenda indica a espessura das camadas em micrômetros.	41
Figura 21. Superfície brilhante das camadas de hematita.	41
Figura 22. Espectro de transmissão difusa (esquerda) e reflexão difusa (direita) para a superfície mate das camadas pictóricas contendo malaquita em diferentes concentrações. A espessura das camadas mostradas neste ensaio é próxima de $597,7 \pm 21,9 \mu\text{m}$	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1. Camadas pictóricas	11
3.2. Índice de refração complexo	11
3.3. Pigmentos	13
3.3.1. Hematita	13
3.3.2. Malaquita	16
3.3.3. Magnesita	17
3.4. Determinação do índice de refração dos pigmentos	17
3.5. Goma-arábica	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1. Pigmentos	22
4.2. Líquidos de imersão	22
4.3. Goma-arábica	22
4.4. Fabricação das camadas pictóricas	23
4.5. Medida da espessura das camadas	24
4.6. Espectrofotometria	24
4.6.1. Construção da base de dados	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1. Índice de refração dos pigmentos	29
5.1.1. Determinação do índice de refração da malaquita	29
5.1.2. Testes com a alumina	31
5.1.3. Definição do novo protocolo	34
5.1.4. Determinação do índice de refração da magnesita	36
5.2. Análise das propriedades ópticas das camadas pictóricas	38
5.2.1. Influência da espessura	38
5.2.2. Influência da concentração	41
6. CONCLUSÕES	44
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

Esse trabalho de conclusão de curso foi realizado no Centro de Pesquisa sobre a Conservação das Coleções (CRCC), um laboratório associado ao Museu Nacional de História Natural da França (MNHN). Esse trabalho faz parte do projeto “*DigiPi – Digital pigment: From colour in Cultural Heritage to industrial requirement in spectral metrology*”. Projeto criado a partir da colaboração entre o CRCC e a equipe ICONES do Instituto de Pesquisa XLIM da Universidade de Poitiers. Esta parceria nasceu da necessidade das indústrias (civil, militar, aeroespacial, médica) e institutos de pesquisa que trabalham com a preservação do patrimônio cultural, em controlar a estabilidade e a precisão das medidas hiperespectrais.

O objetivo de uma imagem hiperespectral é mapear os materiais ou cores presentes em um objeto observando as diferenças entre seus espectros de reflexão. Esta tecnologia foi desenvolvida durante a década de 1990 e foi utilizada principalmente nas áreas da astrofísica, do sensoriamento remoto e no setor militar. A tecnologia desenvolveu-se consideravelmente nas últimas décadas. Este desenvolvimento levou à criação de equipamentos portáteis e, conseqüentemente, à difusão da tecnologia aos mais diversos setores [1–3].

Os dados fornecidos por uma imagem hiperespectral são frequentemente referidos como cubos hiperespectrais, ou cubo de dados, uma vez que os dados são identificados por três coordenadas. Eles têm duas coordenadas espaciais (x e y) que identificam a posição de cada pixel na imagem e uma coordenada espectral (o comprimento de onda). Esta terceira coordenada fornece a intensidade da radiação refletida pelo objeto em cada comprimento de onda analisado [1]. Estas três coordenadas tornam possível a extração do espectro de reflexão do objeto para cada pixel da imagem, como mostrado pela Figura 1.

A utilização de imagens hiperespectrais no campo da conservação do patrimônio cultural é cada vez mais importante. Ao contrário de outras técnicas de espectroscopia pontual, a imagem hiperespectral fornece informações não apenas sobre a composição química dos materiais analisados, mas também sobre a distribuição destes materiais nos objetos, permitindo uma análise rápida de grandes

objetos. Além disso, ela atende às necessidades desta área de pesquisa por técnicas não invasivas que preservem a integridade dos objetos analisados [2].

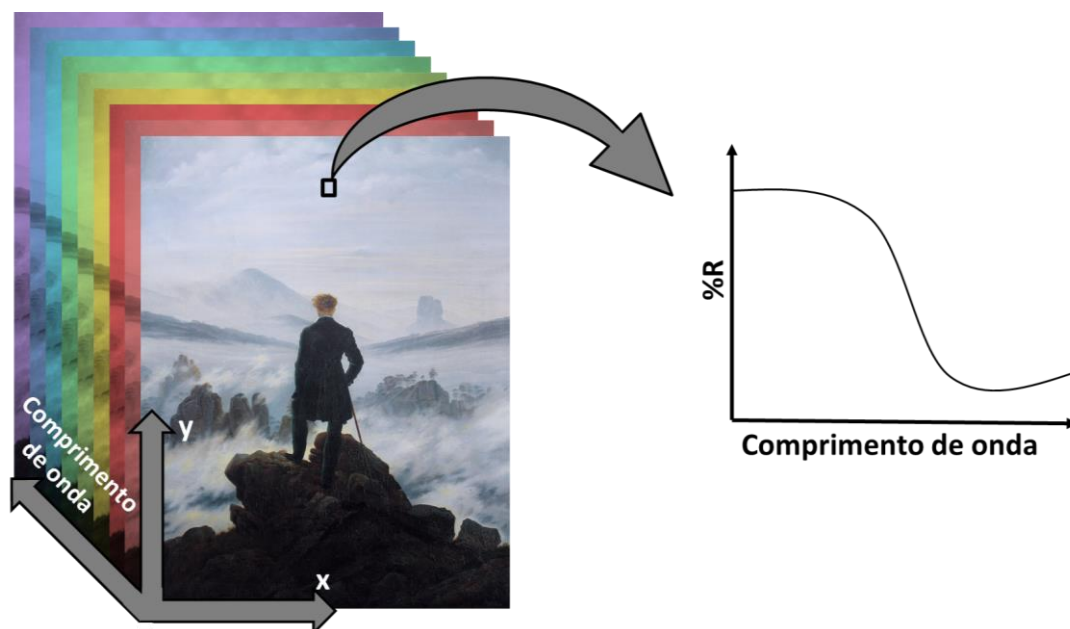


Figura 1. Representação esquemática de um cubo hiperespectral, caracterizado por duas coordenadas espaciais (x e y) e uma espectral (comprimento de onda).

A identificação dos pigmentos pode ser realizada a partir dos seus espectros de reflexão no visível (380 - 780 nm) e infravermelho próximo (780 - 2500 nm). Na faixa visível, as transições eletrônicas típicas de pigmentos inorgânicos são observáveis. Essas transições são influenciadas pela natureza dos íons presentes, pelo seu grau de oxidação e pelo campo cristalino ao qual os elétrons estão sujeitos [1].

Como qualquer técnica de análise de materiais, o hiperespectral também apresenta certas desvantagens. Durante a fabricação de determinados objetos, é possível que certos artistas tenham misturado e sobreposto diferentes pigmentos e camadas de pintura para obter a cor ou o efeito desejado. Esta sobreposição pode ser visível nos espectros de reflexão obtidos por imagens hiperespectrais e levar a conclusões falsas. Para eliminar esta incerteza, recomenda-se complementar as análises hiperespectrais com pelo menos uma outra técnica de espectroscopia pontual [4].

Um segundo problema das análises hiperespectrais é o grande volume de dados fornecidos por ela, necessitando-se de uma alta capacidade de armazenamento e processamento, o que ainda é um fator limitante para a popularização desta tecnologia. Além disso, os dados hiperespectrais têm, na maioria dos casos, um alto grau de redundância em relação à forma dos espectros, o que pode ser resolvido pela comparação, processamento e compactação desses dados [5].

As distâncias espectrais resolvem, em parte, este problema permitindo a diminuição do volume de dados a partir da determinação da similaridade, ou distância, entre dois espectros [5]. Existem atualmente diversos métodos de cálculo de distâncias espectrais. No entanto, eles não atendem às expectativas de uma medição robusta, genérica e precisa da distância entre dois espectros. Estas limitações levaram ao desenvolvimento do projeto *DigiPi*.

No âmbito do projeto *DigiPi* a equipe ICONES é responsável por determinar estas novas expressões para medir a distância entre espectros de reflexão obtidos por imagens hiperespectrais. Além disso, eles devem propor a decomposição da distância em subpartes, permitindo interpretações simples e diretas que refletem com precisão a variabilidade espectral.

O CRCC, por sua vez, é responsável pela criação de padrões e referências, na forma de camadas pictóricas, sua caracterização e a criação de modelos físicos destas camadas que representem satisfatoriamente as suas propriedades ópticas. Estas três tarefas permitiriam então a validação do cálculo das distâncias espectrais desenvolvido pela equipe ICONES. Este trabalho de conclusão de curso se concentra sobre os dois primeiros objetivos do CRCC, a fabricação e caracterização das camadas pictóricas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho possui dois objetivos. O primeiro é determinar os índices de refração e coeficientes de absorção de certos pigmentos naturais de utilização histórica (hematita, malaquita, magnesita) comumente utilizados na produção de camadas pictóricas. A determinação destas constantes ópticas deverá ser feita para todos os comprimentos de onda na região do visível.

O segundo objetivo é fabricar as camadas pictóricas contendo os pigmentos citados, utilizando diferentes parâmetros de fabricação como a concentração de pigmento e espessura da camada para, em seguida, analisar suas propriedades ópticas (transmissão e reflexão). Esta análise deverá ser realizada para o espectro visível e deverá determinar se as variações observadas são coerentes. As duas etapas a serem realizadas neste projeto de conclusão de curso estão representadas em vermelho na figura abaixo.

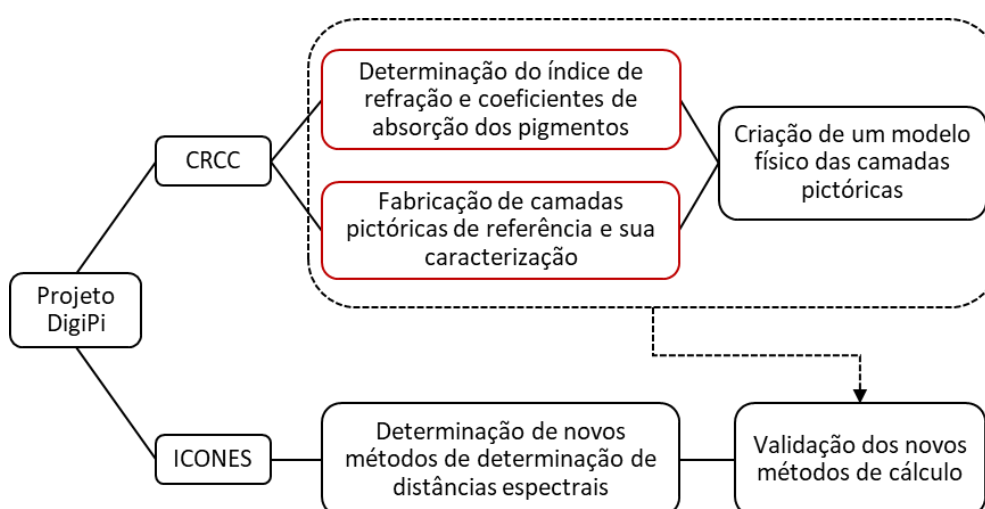


Figura 2. As diferentes etapas do projeto DigiPi. As etapas a serem realizadas neste projeto de conclusão de curso estão indicadas em vermelho.

O objetivo final deste trabalho é fornecer informações suficientes sobre a variação das constantes ópticas dos pigmentos utilizados em função do comprimento de luz incidente e criar uma extensa base de dados contendo informações sobre as propriedades ópticas das camadas pictóricas fabricadas. Estes dados permitirão a realização da última tarefa do CRCC no âmbito do projeto *DigiPi*: a criação de um

modelo óptico das camadas pictóricas. As constantes ópticas dos pigmentos serão utilizadas na constituição deste modelo.

As propriedades ópticas das camadas pictóricas analisadas serão utilizadas como método de comparação às propriedades obtidas a partir das simulações, a fim de melhor compreender a sua variabilidade espectral em função das suas características físicas e químicas. Além disso, todas estas informações serão utilizadas pelos pesquisadores da equipe ICONES para validar o método de determinação de distância espectral que está atualmente sendo desenvolvido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Camadas pictóricas

As camadas pictóricas são o conjunto de camadas de tinta sobrepostas que, em uma pintura, se situam entre a camada de preparação e o verniz protetor (Figura 3). Elas são compostas por um aglutinante e um elemento que lhes dá a sua cor. Este elemento pode ser um corante ou então pigmentos dispersos na matriz de aglutinante [6].

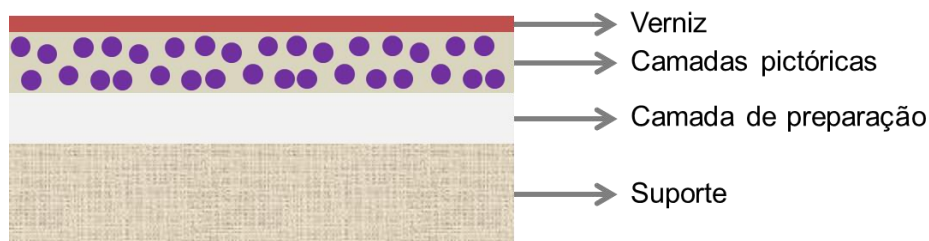


Figura 3. Diagrama esquemático da estratigrafia de uma pintura.

Neste trabalho, as camadas pictóricas são formadas por pigmentos dispersos em um aglutinante que permite a fixação destes pigmentos sobre as camadas inferiores [7]. O aspecto das camadas depende do aglutinante utilizado, da granulometria dos pigmentos, dos meios de execução escolhidos e da espessura da camada [6]. A modelização física destas camadas pode ser feita para tentar compreender a influência destas características nas propriedades ópticas das camadas pictóricas. No entanto, primeiro é necessário compreender como a luz interage com os elementos que as compõem.

3.2. Índice de refração complexo

O índice de refração complexo é a função que determina o comportamento de uma onda eletromagnética quando esta se propaga em um material. Ele determina, portanto, o modo de interação da luz com o material. Ele é composto por uma parte real e uma parte imaginária, de acordo com a equação abaixo.

$$\tilde{n} = n + ik$$

A parte real (n) é normalmente chamada de índice de refração. Ela está relacionada com a variação da velocidade da luz quando ela muda de meio ($n = c/v$). A

parte imaginária (k) é chamada de coeficiente de absorção e está relacionada com a absorção das ondas eletromagnéticas pelo material. Tanto a parte real como a parte imaginária do índice complexo de refração dependem muito do material analisado e do comprimento de onda da luz incidente [8,9].

No caso em que a mudança no meio de propagação e, portanto, do índice complexo de refração, é causada pela presença de um defeito de tamanho similar ao comprimento de onda incidente, a luz é dispersa de acordo com a teoria da difusão de Mie [10]. Este é o caso das camadas pictóricas, em que um defeito (pigmento) está presente no meio de propagação (aglutinante).

A Teoria de Mie permite o cálculo da interação de uma partícula isolada com um campo eletromagnético e deve, em teoria, permitir a simulação das propriedades das camadas pictóricas. No entanto, nestas camadas, não há apenas uma partícula difusora. Portanto, é necessário levar em conta a influência dos centros de difusão uns sobre os outros [6].

Isto pode ser calculado pelo equilíbrio dos fluxos luminosos dentro da camada. Este equilíbrio é determinado por uma equação chamada Equação de Transferência Radiativa (ETR) [10]. A ETR pode ser solucionada de diferentes maneiras. A escolha do método de resolução depende do tempo de cálculo desejado e do escopo do modelo. No caso estudado no projeto DigiPi, o método que considera 4 fluxos radiativos é o mais adequado. Ele simplifica a resolução do ETR considerando apenas quatro direções do fluxo luminoso. Esta aproximação é acompanhada por uma perda de precisão entre 5 e 10% [11], que é compensado pelo ganho em simplicidade e tempo de cálculo.

No entanto, mesmo com a utilização deste método de resolução, a simulação das propriedades óticas destes pigmentos será falha se o índice de refração (n) e o coeficiente de absorção (k) dos pigmentos presentes nas camadas pictóricas não for conhecido para todos os comprimentos de onda considerados durante a criação do modelo físico das camadas. No projeto DigiPi os comprimentos de onda de interesse são aqueles na região do visível (380 - 800 nm). Logo, a determinação do índice de refração complexo dos pigmentos utilizados, para cada comprimento de onda na região do visível, é fundamental.

3.3. Pigmentos

Os três pigmentos utilizados neste projeto são a hematita, a malaquita e a magnesita. Eles são vermelhos, verdes e brancos, respectivamente. A hematita foi escolhida por ser o único pigmento vermelho para o qual estava disponível na literatura a variação do índice de refração (n) e do coeficiente de absorção (k) ao longo do espectro visível. A malaquita foi escolhida pela sua cor verde, que permitiu a exploração de um domínio mais amplo do círculo cromático. Finalmente, a magnesita foi escolhida para tornar possível a observação da influência da adição de branco sobre a cor das camadas pictóricas e para possivelmente criar cores metaméricas que apresentam um interesse especial no domínio da preservação e restauração de pinturas.

Embora os índices de refração e coeficientes de absorção dos pigmentos estudados sejam conhecidos para comprimentos de onda específicos, normalmente 589,3 nm (lâmpada de vapor de sódio), esta informação não é suficiente para constituir um modelo físico das camadas pictóricas. Se forem consideradas apenas as constantes ópticas para um único comprimento de onda, este modelo não representará de forma satisfatória a interação da luz com as camadas pictóricas já que, na realidade, estas “constantes” variam em função do comprimento de onda da luz incidente.

3.3.1. Hematita

A hematita natural é mais comumente encontrada na forma de hematita vermelha [12]. Ela é composta principalmente por óxidos de ferro III na sua fase alfa (α -Fe₂O₃). No entanto, podem estar presentes em pequenas quantidades outros óxidos e hidróxidos, bem como vestígios de titânio, manganês e alumínio [13]. A hematita também pode ser produzida artificialmente por calcinação da goethita (α -FeOOH), a partir de sulfato de ferro ou por oxidação acelerada de ligas metálicas ricas em ferro [14].

Os óxidos de ferro, como a hematita, têm belas cores que atraem a atenção dos artistas há mais de 300.000 anos, desde a criação de pinturas rupestres pré-históricas até a criação de afrescos no século XVIII. Eles ainda são amplamente utilizados por

causa de sua abundância e facilidade de fabricação. A cor da hematita é influenciada pelo tamanho e forma das partículas. As partículas de tamanho aproximado de 0.1 μm apresentam uma cor vermelho vivo, mas as partículas de 1 a 5 μm são de vermelho-azulado a roxo [15]. As propriedades ópticas (reflexão, transmissão e absorção) dos pigmentos dependem, portanto, do tamanho da partícula.

Os óxidos de ferro absorvem fortemente a radiação ultravioleta mas menos na faixa do visível e do infravermelho [15]. Assim, a hematita protege o aglutinante no qual foi incorporada da radiação ultravioleta. Ela apresenta uma resistência muito elevada à luz, à umidade e a soluções diluídas de ácidos ou bases. Além disso, é compatível com a maioria das resinas, solventes e óleos.

Os valores encontrados na literatura para a variação do índice de refração (n) e do coeficiente de absorção (k) da hematita em função do comprimento de onda variam significativamente em função da fonte da informação, como pode ser visto na Figura 4.

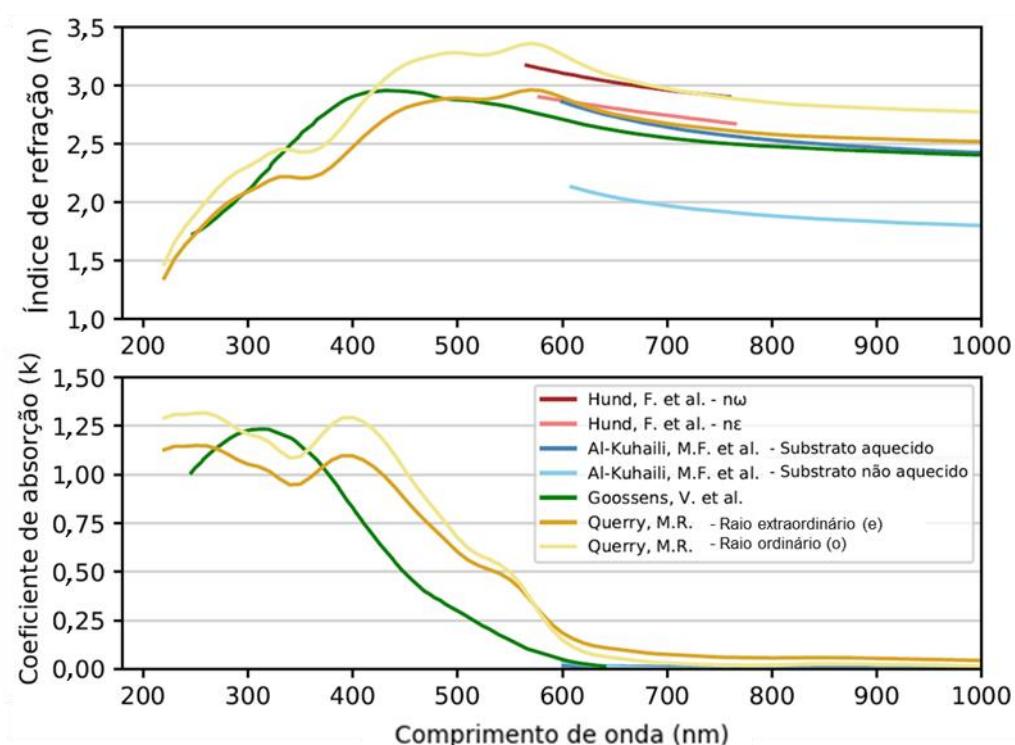


Figura 4. Variação do índice de refração (n) e do coeficiente de absorção (k) da hematita em função do comprimento de onda para diferentes autores [16–19].

Hund (1981) [18] fornece duas curvas para a variação do índice de refração da hematita em função do comprimento de onda, nomeadas n_w e n_e . Esta diferença entre as curvas é intrínseca aos cristais de hematita que são birrefringentes. Isto significa que a luz se propaga anisotropicamente nos cristais e eles têm, portanto, dois índices de refração que dependem da polarização da radiação incidente.

Al-Kuhaili *et al.* (2012) [16] determinaram as constantes ópticas, n e k , de filmes finos de hematita depositadas sobre suportes de sílica aquecidos (300°C) e não aquecidos. Estas foram determinadas pelo ajustamento da curva de transmitância dos filmes finos formados para comprimentos de onda superiores a 600 nm, domínio no qual o filme é transparente. O aumento do índice de refração para filmes depositados em substratos aquecidos é atribuído à eliminação de defeitos na estrutura do filme e, portanto, a um aumento da sua densidade.

Goossens *et al.* (2006) [17] estudaram as propriedades ópticas de filmes finos de óxidos de ferro. Eles utilizaram um modelo óptico para extrair esta informação dos dados obtidos por elipsometria espectral.

Query (1985) [19] mediu o índice de refração e o coeficiente de absorção de um cristal uniaxial de hematita a partir de medições de reflectância pelo método de Kramers-Kronig. Como dito anteriormente, a hematita é birrefringente, portanto, suas constantes ópticas mudam de acordo com a orientação do cristal. As duas curvas dadas por Query (1985) [19], o raio extraordinário (e) e o raio ordinário (o) demonstram este comportamento.

As constantes ópticas observadas deveriam ser iguais em todos os estudos. No entanto, foi possível observar a existência de uma grande disparidade na variação das constantes ópticas da hematita em função do comprimento de onda segundo diferentes autores. Isto deve-se aos diferentes métodos utilizados para determinar estes coeficientes ópticos, mas também às diferentes formas nas quais a hematita pode ser encontrada.

Como destacado pelo trabalho de Al-Kuhaili *et al.* (2012) [16], a presença de vazios entre os cristais de hematita leva à medição de um índice de refração menor do

que no caso onde a presença de vazios é reduzida. No primeiro caso, o índice de refração medido é uma média do índice de refração dos cristais de hematita e dos vazios. No segundo caso, o mesmo ocorre, mas como a fração de vazios é menor, o índice de refração se aproxima dos valores medidos para um cristal euédrico de hematita.

3.3.2. Malaquita

A malaquita é um mineral de fórmula $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ encontrado em grandes volumes nas áreas superiores de depósitos de cobre. Pode ser encontrado em combinação com a azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e com a crisocola ($((\text{CuAl})_2\text{H}_2(\text{OH})_4 \text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O})$), um silicato de cobre hidratado [20].

O uso de malaquita como pigmento foi muito mais importante no Oriente do que na Europa. No entanto, ela está presente em afrescos medievais, pinturas, iluminações e esculturas policromadas [13,20,21]. Estes afrescos apresentam ainda a cor verde brilhante característica destes pigmentos, o que revela a sua baixa sensibilidade à luz e à atmosfera [20].

A malaquita maciça tem uma estrutura fibrosa fina com diferentes cores que vão do verde claro ao preto. Essas faixas também podem estar presentes nas partículas de malaquita em pó se o tamanho do grão for muito grande. Além disto, para ter a sua cor verde característica, a malaquita deve ser moída grosseiramente. À medida que os grãos se tornam mais finos, a cor torna-se cada vez mais pálida.

Ela apresenta um pico característico no espectro de reflexão entre 495 e 515 nm, que não é muito afetado pela mistura com branco. Ainda, ela absorve fortemente no infravermelho próximo e reflete pouco a radiação ultravioleta [13]. Ela apresenta um índice de refração entre 1.655 e 1.909 [22] para um comprimento de onda de 589,3 nm. No entanto, não foram encontrados na literatura pesquisada valores de coeficiente de absorção ou da variação destas constantes ópticas em função do comprimento de onda da luz incidente.

3.3.3. Magnesita

A magnesita é um carbonato de magnésio natural de fórmula MgCO_3 , abundante e amplamente utilizado em todo o mundo. Foi utilizado na fabricação de tabletes cuneiformes em 706 AC [13] no norte do atual Iraque e não é improvável que tivesse sido utilizado juntamente com o calcário como pigmento branco.

Ela apresenta-se sob a forma de cristais ou agregados brancos com uma densidade de cerca de $2,96 \text{ g/cm}^3$ e uma dureza entre 3,5 e 4,5 na escala de Mohs. Além disso, tem excelente estabilidade à luz e ao calor [13].

As partes reais e imaginárias do índice complexo de refração dos cristais de magnesita foram calculadas numericamente por Brik (2011) [23] à partir de métodos *ab initio*. Estes resultados mostram que o índice de refração permanece em torno de 1,50 no visível e o coeficiente de absorção é zero no mesmo intervalo. Este índice de refração está na gama de índices geralmente associados aos cristais de magnesita, que se situa entre 1.509 e 1.700 para um comprimento de onda de 589,3 nm.

Portanto, contrariamente à malaquita, existem na literatura informações sobre a relação entre as constantes ópticas da magnesita e o comprimento de onda da luz incidente. No entanto, estes valores são retirados a partir de simulações numéricas e não de medidas reais.

3.4. Determinação do índice de refração dos pigmentos

Como visto anteriormente, o índice de refração (n) de um material é fundamental para simular as suas propriedades ópticas, mas as informações disponíveis na literatura sobre a sua variação em função do comprimento de onda incidente são bastante limitadas. Com o objetivo de determinar o índice de refração dos pigmentos de interesse, o método de imersão foi escolhido. Esta técnica baseia-se no fenômeno de refração da luz quando esta muda de meio de propagação.

No método de imersão o pigmento é inserido em um líquido de imersão com índice de refração conhecido e a sua interação com a luz é observada através do uso de um espectrofotômetro. Se o índice de refração das partículas for muito diferente do índice de refração do líquido, a luz será fortemente difundida (Figura 5). No entanto,

quanto mais semelhantes forem os índices de refração dos dois meios (pigmento e líquido de imersão), menos importante será esta difusão. O sólido torna-se então transparente para um certo comprimento de onda quando o índice de refração (n) das duas fases é o mesmo.

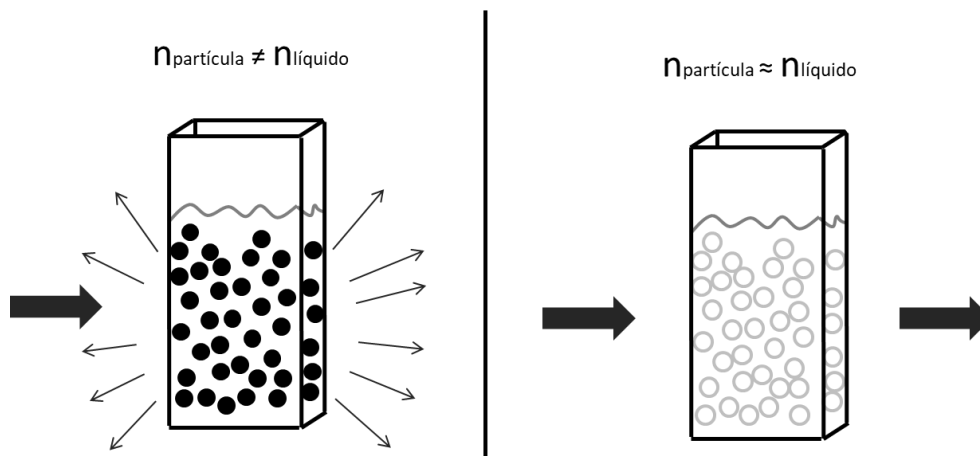


Figura 5. Efeito da relação entre o índice de refração das partículas e do líquido em que estão suspensas sobre a difusão da luz.

Este método é independente do tamanho ou forma da partícula, a medição é fácil e rápida e a quantidade de material analisado é bastante pequena em comparação com outros métodos. Estas vantagens fizeram desta técnica uma das mais utilizadas hoje em dia para a determinação do índice de refração de partículas [33]. A desvantagem é o alto consumo de líquidos de imersão, que podem ser bastante caros, e o grande número de medições que devem ser realizadas.

Este método foi pensado para realizar medidas de transmissão para um único comprimento de onda. Portanto, ele não fornece informações sobre a variação do índice de refração em função do comprimento de onda da luz incidente. Para determinar essa relação, uma variação da técnica anterior pode ser usada. O princípio desta técnica, chamada de método do comprimento de onda (*wavelength method*) é mostrado na Figura 6.

Pode-se observar que os índices de refração de partículas e líquidos variam significativamente com o comprimento de onda. Quando ocorre o acordo de índices ($n_{\text{líquido}} = n_{\text{partículas}}$), para um comprimento de onda específico, a transmissão difusa da

suspensão é mínima e a especular é máxima. Uma ampla gama de líquidos de imersão é usada para se encontrar um acordo de índices em diferentes comprimentos de onda. A partir destes dados é possível reconstruir a curva do índice de refração do pigmento em função do comprimento de onda incidente.

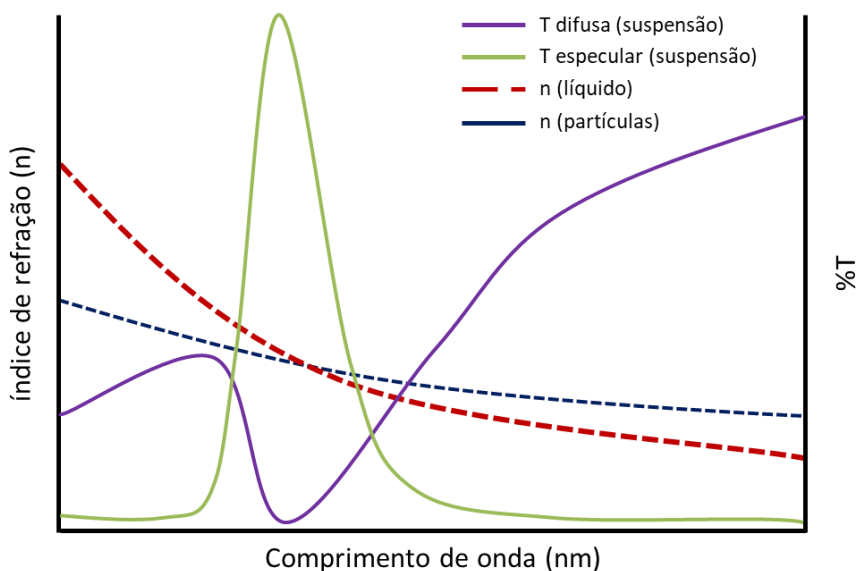


Figura 6. Variação do índice de refração de partículas e líquidos de imersão em função do comprimento de onda incidente e seus efeitos nas curvas de transmissão difusa e especular.

3.5. Goma-arábica

As camadas pictóricas são formadas a partir de um pigmento, ou uma combinação de pigmentos, dispersos em um aglutinante. O aglutinante, portanto, tem uma influência sobre as propriedades ópticas das camadas pictóricas e compreender as suas propriedades é fundamental. O aglutinante escolhido para este projeto foi a goma-arábica. As gomas são substâncias resinosas produzidas por determinadas espécies vegetais quando estas são feridas. No domínio da pintura, são frequentemente utilizados como aglutinantes para tintas à base de água, tais como aquarelas, guache e pastel [14].

A goma arábica é a goma proveniente de árvores da espécie *Acacia Senegal*, mas a goma de outras espécies do gênero *Acacia* também pode ser chamada de goma-arábica. Este gênero está presente em áreas tropicais e subtropicais semiáridas do globo terrestre [24]. Isto explica a origem do comércio de goma arábica no Egito, onde era utilizada como aglutinante para tintas com pigmentos minerais [25]. Foi

introduzido na Europa na Idade Média através do comércio com a Arábia e o Império Turco [14]. Hoje em dia, a maior parte da goma arábica consumida pelos mercados americano e europeu provém do Sudão.

A goma arábica é um polissacárido complexo com uma cadeia principal constituída por várias unidades de galactose. Esta cadeia principal apresenta muitas ramificações. Estas são constituídas por cadeias de arabinose e ramnose com sais de ácido glucurônico na ponta [26]. É um material muito heterogêneo e a sua composição varia significativamente em função da sua origem e das condições ambientais a que a árvore está sujeita.

A goma arábica é inodora, incolor, insípida e não tóxica. É solúvel em água, mas não na maioria dos solventes orgânicos. Dissolvido completamente em água, forma uma mucilagem [27] ligeiramente ácida, com um pH de cerca de 4,2 [28]. Estas soluções coloidais de goma arábica podem ter uma concentração relativamente elevada (até 50%), o que não é o caso da maioria das gomas que só podem ser dissolvidas em água em concentrações inferiores a 5%, devido ao rápido aumento da viscosidade da solução com a adição de goma.

Esta propriedade específica da goma arábica provém da estrutura dos polissacáridos que a compõem. Eles têm uma forma hiper-ramificada e esferoidal, o que as torna muito compactas. As interações intermoleculares são negligenciáveis em baixas concentrações o que diminui a viscosidade da solução [26]. No entanto, esta viscosidade varia consideravelmente em função da sua concentração, pH, temperatura e presença de sais e outros eletrólitos.

A agitação mecânica das soluções de goma arábica não degrada a sua viscosidade. Contudo, a utilização de ultrassons conduz a uma diminuição da viscosidade da solução devido à despolimerização da goma arábica e mesmo à libertação dos monossacáridos que a constituem [27,29]. Além disso, esta despolimerização também pode ser facilitada pela radiação UV [24].

A viscosidade da goma arábica diminui com o tempo devido à proliferação de bactérias na solução que passam a influenciar suas características (turbidez,

viscosidade e pH) após 36 ou 48 horas para soluções de baixa concentração e após períodos mais longos para soluções mais concentradas [30]. Esta degradação pode ser retardada com a armazenagem a frio das soluções da goma e com a adição de um conservante [27]. Vários pesquisadores recomendam o uso de derivados de ácido benzóico [14,29], ou uma solução de ácido benzóico numa concentração de 0,2 % em massa, que parece ser o conservante mais eficaz [31].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será tratada a origem dos materiais a serem usados neste trabalho bem como os equipamentos empregados para caracterizar o índice de refração dos pigmentos e as propriedades das camadas pictóricas fabricadas.

4.1. Pigmentos

A hematita utilizada foi fornecida por *Kremer Pigmente* (Número do artigo: 48600). O fabricante não fornece informações sobre o tamanho dos grãos.

A malaquita utilizada foi fornecida por *Kremer Pigmente* (Número do artigo: 10300). De acordo com o fabricante, a granulometria é inferior a 120 μm , mas não são fornecidas informações mais precisas sobre a granulometria.

A magnesita utilizada foi fornecida por *Kremer Pigmente* (Número do artigo: 11900). De acordo com o fabricante, o tamanho dos grãos é inferior a 80 μm , mas não são dadas informações mais precisas sobre a granulometria.

4.2. Líquidos de imersão

Os líquidos de imersão utilizados foram fornecidos pelos Laboratórios Cargille. Estes líquidos de imersão são feitos de uma mistura de compostos orgânicos voláteis que possuem índices de refração bem conhecidos e podem apresentar uma certa coloração, que se torna mais pronunciada para líquidos com índices de refração mais elevados. Foram utilizadas três séries de líquidos. As séries A e B têm índices de refração de 1.460 a 1.700 em intervalos de 0,004. A série M apresenta líquidos com índices de refração entre 1.705 e 1.800 em intervalos de 0,005.

Dado o grande número de ensaios e protocolos utilizados, mais informações sobre cada ensaio serão fornecidas na seção de resultados e discussão. O protocolo inicial foi desenvolvido a partir da tese de doutorado de Itjoko (2008) [32] que se interessou na determinação do índice de refração da alumina- α .

4.3. Goma-arábica

A goma utilizada como aglutinante para a produção de camadas pictóricas foi a goma-arábica de acácia produzida por *Sigma-Aldrich* (Número do artigo: G9752) na forma de um pó esbranquiçado. Este pó é dissolvido em água a uma concentração de

27,3% em peso com 0,2% em peso de ácido benzoico, usado como conservante. Precipitados escuros são visíveis após a fabricação da emulsão de goma arábica, eles sedimentam ao fundo do recipiente após alguns dias e devem ser removidos antes da goma arábica ser utilizada. A composição e a origem desses resíduos insolúveis não são fornecidas pelo fabricante, que apenas especifica que eles são presentes em uma fração inferior a 0,20% em peso.

4.4. Fabricação das camadas pictóricas

As camadas pictóricas produzidas para este projeto consistem em uma tinta de goma arábica e pigmento (hematita, magnesita ou malaquita). O processo escolhido para a fabricação da tinta é o processo clássico utilizado por pintores há séculos. Primeiro, o pigmento é moído manualmente por 3 minutos em um almofariz (gral) de ágata. Em seguida, a goma arábica é espalhada em uma placa de vidro e uma certa quantidade de pigmento é adicionada à goma em função da concentração final desejada. Um pilão de vidro adaptado à moagem de pigmentos é usado para dispersá-los no aglutinante, fazendo movimentos na forma de um “8” sobre a placa.

Neste projeto apenas as propriedades ópticas das camadas pictóricas serão estudadas. O substrato e a camada de preparação não apresentam nenhum interesse ao estudo, podendo mesmo atrapalhar a medida das propriedades óticas das camadas pictóricas. Portanto, ao invés da tinta ser aplicada sobre um substrato, ela foi colocada sozinha em um molde plástico para secar.

Camadas de diferentes espessuras foram obtidas mudando o volume de tinta colocada no molde plástico. Além disso, a utilização destes moldes permite obter duas superfícies diferentes. A superfície que permanece em contato com o molde torna-se mate (rugosa) no final da secagem e a superfície que permanece em contacto com o ar torna-se brilhante (lisa). Isto permite a observação das propriedades ópticas de camadas pictóricas que apresentam superfícies com rugosidades diferentes (Figura 7).

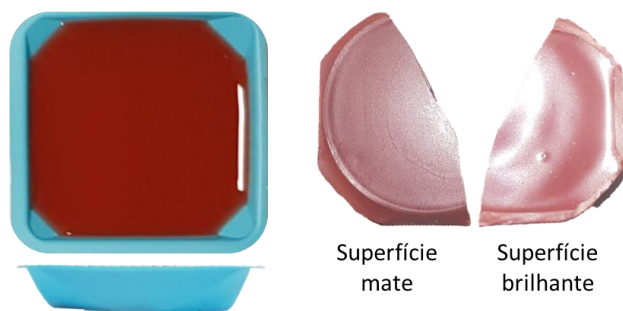


Figura 7. À esquerda, molde plástico usado durante a etapa de secagem das camadas pictóricas. À direita, as diferentes superfícies obtidas.

4.5. Medida da espessura das camadas

A espessura das camadas pictóricas foi obtida ao fim das análises espectrais com um micrômetro com força de medição ajustável. O modelo utilizado foi um *Quick Micrometer Digimatic ABSOLUTE* (No. 227-221) produzido por MITUTOYO. Ele permite a medição de espessuras entre 0 e 15 mm com uma precisão de $\pm 0,4 \mu\text{m}$. Dada a fragilidade das camadas pictóricas, a força de medição escolhida foi a mais baixa possível (0,5 N), para evitar quebrá-las e possivelmente influenciar o resultado da medição.

4.6. Espectrofotometria

As medidas do índice de refração e a análise das propriedades ópticas das camadas pictóricas foram realizadas por meio do espectrofotômetro CARY 5000 (Agilent) representado na Figura 8. O dispositivo tem um feixe duplo e uma esfera de integração que mede os coeficientes especulares e difusos de reflexão e transmissão, do ultravioleta próximo (250 nm) ao infravermelho próximo (2500 nm). A fonte visível e infravermelha é uma lâmpada de tungstênio-halogênio e a fonte UV é uma lâmpada de descarga com deutério.



Figura 8. Espectrofotômetro CARY 5000.

O comprimento de onda incidente na amostra é selecionado por um monocromador de rede de difração dupla. Após a seleção do comprimento de onda, o feixe é separado em dois o que permite que ele passe alternadamente pelo compartimento de medição e pelo compartimento referência. O detector então registra a intensidade de ambos os feixes. A detecção na faixa UV-visível é realizada por um fotomultiplicador e, no infravermelho próximo, por um detector policristalino de PbS. No final, a relação de intensidade dos dois feixes é feita para eliminar a possibilidade de problemas de medição causados por flutuações na intensidade das lâmpadas durante a medição.

Uma esfera integradora é acoplada ao espectrofotômetro para determinar a reflexão e transmissão difusa de uma amostra. Esferas integradoras são dispositivos esféricos ocos nos quais a cavidade interna é revestida com uma tinta de alto índice de reflexão difusa. Elas apresentam portas de entrada e saída relativamente pequenas. Eles permitem a captura da radiação refletida, transmitida ou dispersa pela amostra em todas as direções. A esfera utilizada tem um diâmetro de 110 mm e um revestimento de politetrafluoretileno (PTFE) com um índice de reflexão superior a 96% em uma vasta gama espectral. A utilização da esfera de integração permite a medição de quatro propriedades ópticas diferentes, conforme indicado na Figura 9. São elas: reflexão difusa, reflexão difusa e especular, transmissão difusa e transmissão difusa e especular.

Para medir a reflexão, a amostra é colocada à saída da esfera de integração. O feixe de raios incidentes será, portanto, refletido da superfície para o interior da esfera. Se a superfície da amostra for rugosa, a luz será espalhada na esfera de integração. No entanto, se a luz for refletida de forma especular, ela deixará a esfera sem ser detectada. Por essa razão, se o componente especular da reflexão deve ser medido, a amostra é inclinada $3^{\circ}20'$ de modo que este seja recolhido pela esfera integrante. Temos, portanto, duas configurações de medição para medir a reflexão. Uma configuração que considera apenas a contribuição da reflexão difusa (Posição D) e uma configuração que leva em conta a contribuição difusa e especular da reflexão (Posição D+S) medindo, portanto, a reflexão total.

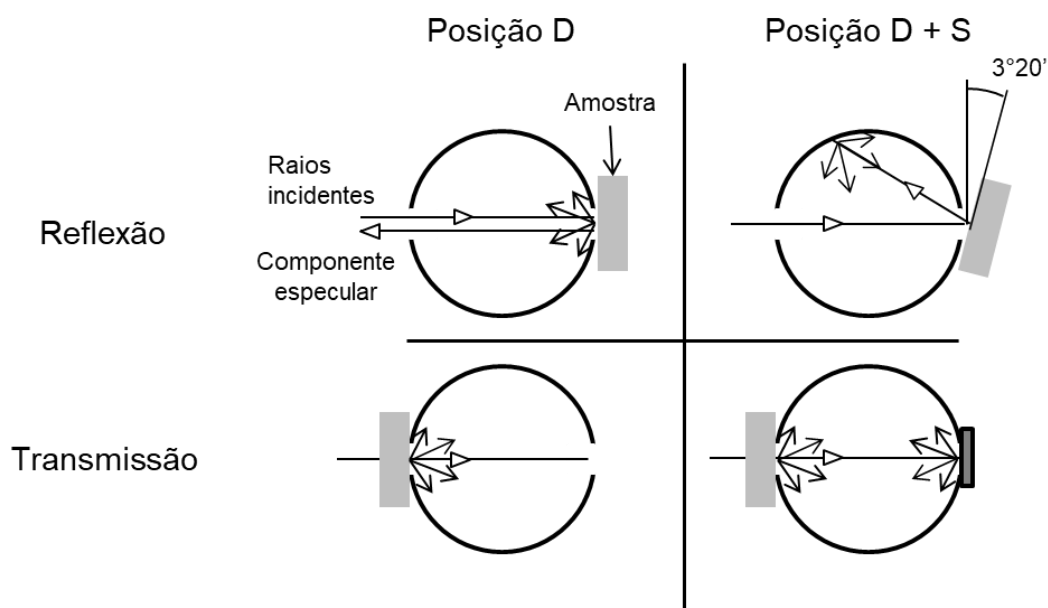


Figura 9. As diferentes configurações de medição possíveis com o acoplamento de uma esfera de integração a um espectrofotômetro. Imagem modificada de [32].

Para as medidas de transmissão da amostra, esta é colocada na frente da esfera de integração. Tal como acontece com a reflexão, existem duas configurações que permitem a medição de propriedades diferentes. Uma configuração que considera apenas a contribuição da transmissão difusa (posição D) com a porta de saída aberta e uma configuração com a porta de saída fechada que leva em conta a luz transmitida difusa e especularmente pela amostra (posição D+S) medindo a transmissão total.

Seja para medidas de reflexão ou de transmissão, se os espectros forem obtidos a partir das duas configurações de medida existentes, é possível determinar a contribuição do componente especular da reflexão ou transmissão. Esta determinação é feita pela subtração da medida feita na posição D+S pela medida feita na posição D.

4.6.1. Construção da base de dados

Além da determinação dos índices de refração dos pigmentos, durante este trabalho, também foi realizada a análise das propriedades ópticas das camadas pictóricas contendo estes pigmentos e na construção de uma base de dados com as informações obtidas. Estas análises foram realizadas com a ajuda do espectrofotômetro CARRY 5000 que fornecia as informações sobre a transmissão e a reflexão na região do visível de cada camada pictórica analisada na forma de uma

tabela em formato CSV. Um programa em Python foi desenvolvido pelo autor para facilitar o processamento dos dados fornecidos pelo espectrofotômetro já que eles apresentavam um grande grau de redundância e diversas informações desnecessárias, dificultando análises mais aprofundadas.

O programa desenvolvido funciona de acordo com o esquema na Figura 10. Após as medidas no CARY 5000, os dados CSV são tratados pelo programa. As informações não relevantes são removidas e os dados restantes podem ser adicionados a uma base de dados existente ou a uma nova base de dados. Uma segunda base de dados vazia também é criada, contendo campos a preencher com as características (espessura da camada, concentração e granulometria dos pigmentos) de cada camada pictórica analisada.

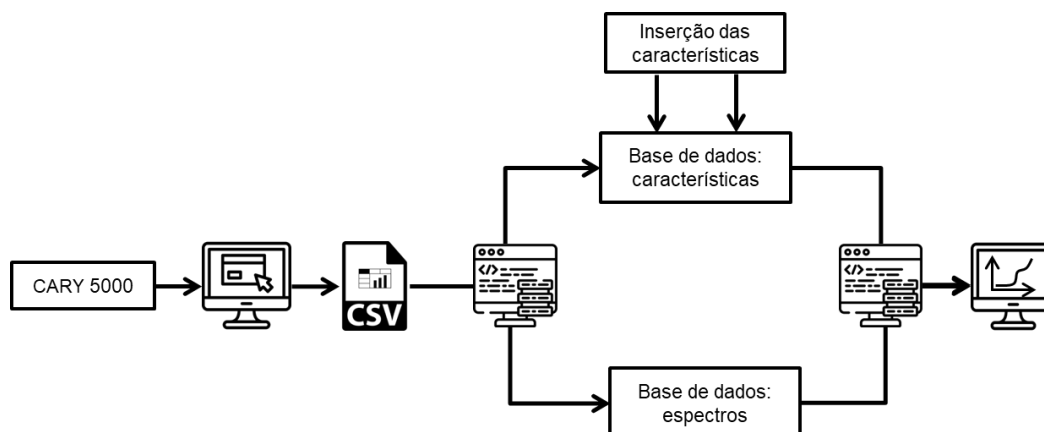


Figura 10. Esquema simplificado das ações realizadas pelo programa desenvolvido para processar os dados do espectrofotômetro (CARY 5000) e traçar as curvas desejadas.

Em seguida, o aplicativo permite a seleção dos bancos de dados dos quais pode-se extrair as informações necessárias para desenhar as curvas. As curvas que serão traçadas devem também ser escolhidas em função de quatro parâmetros: a comparação que desejamos fazer de acordo com uma certa característica das camadas, o pigmento presente nas camadas que serão comparadas, o tipo de superfície e a curva desejada em função da configuração de medição do espectrofotômetro. As curvas são finalmente plotadas e podem ser gravadas e exportadas no formato desejado. Os dados associados às curvas traçadas podem ser

exportados em formato “.xls”. Todo esse processo é facilitado por uma interface gráfica (Figura 11) que permite uma interação facilitada com o programa.

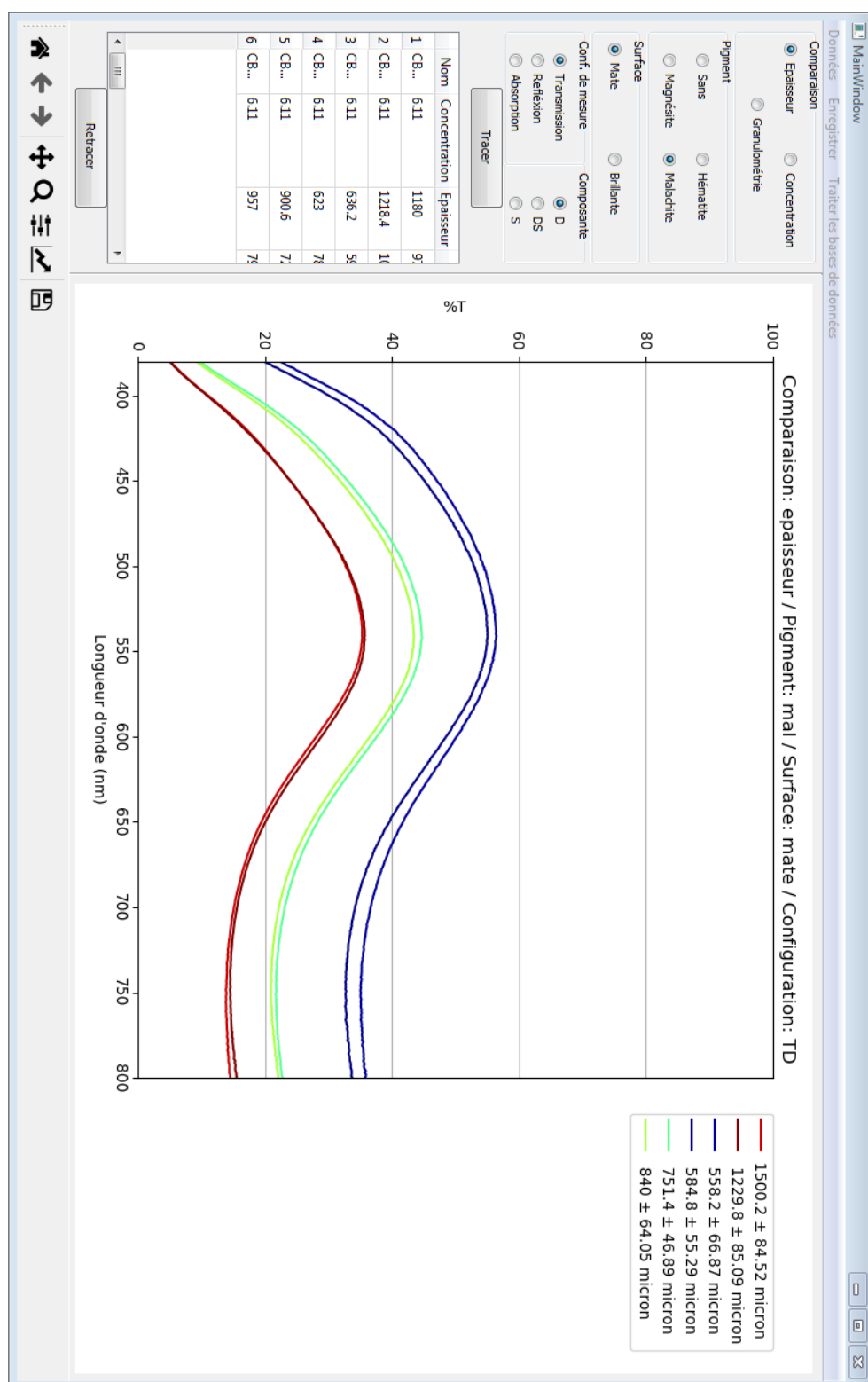


Figura 11. Interface gráfica desenvolvida para facilitar a interação do utilizador com o programa responsável pelo tratamento dos dados fornecidos pelo espectrofotômetro sobre as camadas pictóricas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Índice de refração dos pigmentos

No início deste projeto, muitos testes foram realizados utilizando os líquidos de imersão que estavam disponíveis no laboratório. No entanto, de acordo com o fabricante, os líquidos começam a deteriorar-se 2,5 anos (Série A e B) ou 9 meses (Série M) após a abertura dos recipientes. Portanto, os resultados obtidos com esses líquidos não serão mostrados, uma vez que os líquidos excederam sua vida útil e, portanto, seus índices de refração foram alterados, o que influenciou os resultados obtidos. Os ensaios realizados a seguir foram obtidos utilizando os novos líquidos de imersão.

5.1.1. Determinação do índice de refração da malaquita

Os primeiros testes para determinação do índice de refração (n) dos pigmentos foram realizados com a malaquita, que tem um n entre 1.655 e 1.900 de acordo com a literatura [22]. O protocolo utilizado neste ensaio foi o mesmo que o desenvolvido por Serge Itjoko (2008) [32] em sua tese de doutorado a partir do qual ele determinou com sucesso o índice de refração de partículas de alumina- α .

Preliminarmente, uma quantidade aleatória (meia espátula) de malaquita foi misturada com 55 μ L de líquido de imersão. A solução foi transferida para uma cubeta de quartzo de 2 mm e deixada em repouso para que o pigmento sedimente no fundo da cubeta. Em seguida, medidas de transmissão difusa e especular, foram realizadas no espectrofotômetro.

Os resultados obtidos são dados na Figura 12. A intensidade da luz transmitida é muito baixa, sendo quase nula devido à alta concentração da solução. Além disso, foi observada uma influência da cor dos líquidos de imersão sobre essa intensidade. Conforme o índice de refração dos líquidos aumenta, sua cor se torna mais intensa, resultando em maior absorção de luz e menor intensidade de luz transmitida.

Não foi possível observar uma concordância de índices de refração nas curvas obtidas. Os máximos e mínimos locais de transmissão difusa vêm da cor verde do pigmento analisado e não da concordância dos índices de refração do pigmento e dos

líquidos. Esta observação é reforçada pelas medidas de transmissão especular que são próximas de zero para todos os índices analisados. A curva de transmissão especular para o índice de refração (n) = 1,664 tem uma intensidade ligeiramente maior que as outras curvas, devido a erros de medida durante a análise desta mistura.

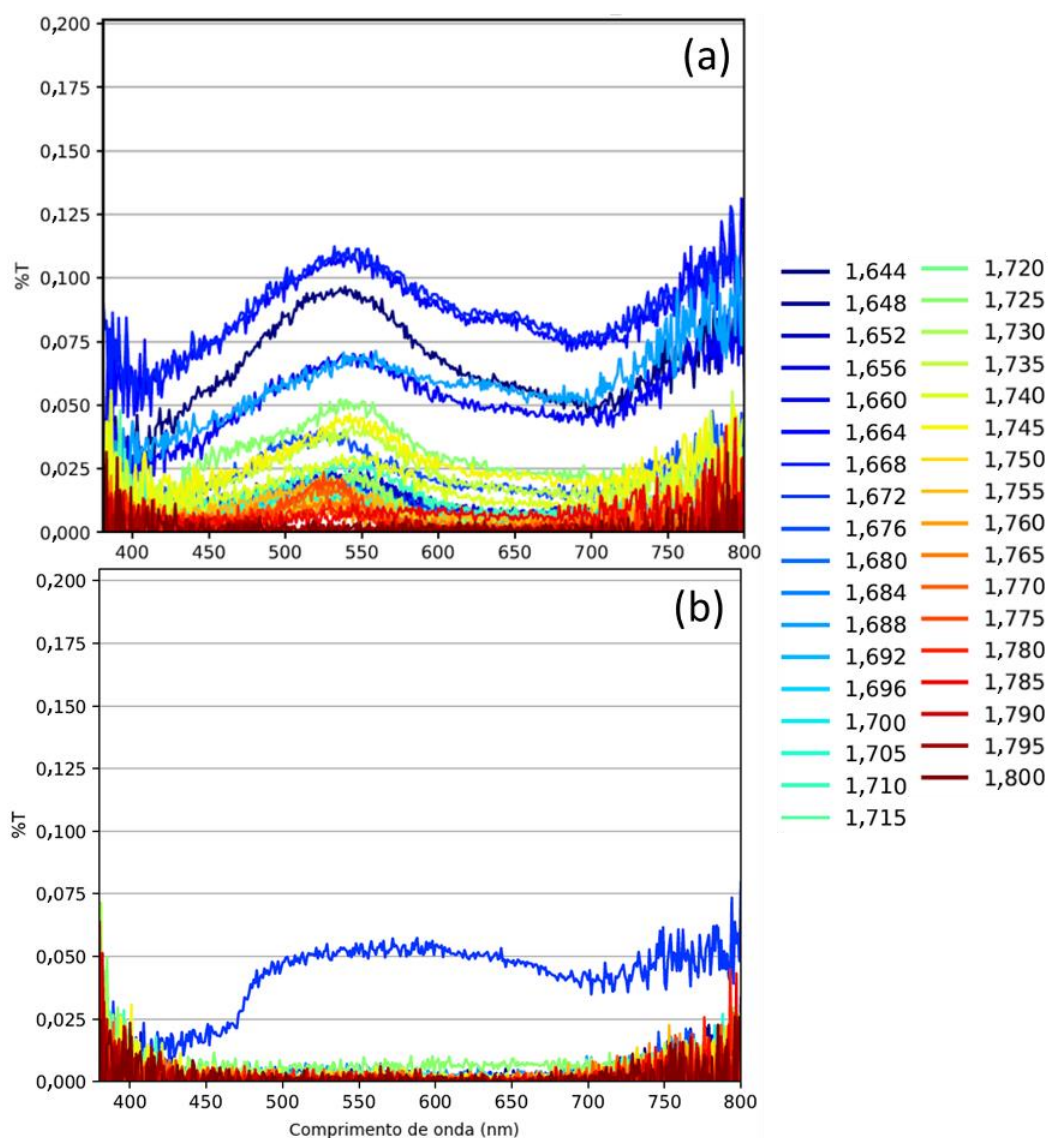


Figura 12. Transmissão difusa (a) e especular (b) da malaquita precipitada. O índice de refração (n) do líquido usado durante cada análise é dado pela legenda à direita.

Três hipóteses nos permitem explicar por que uma concordância de índices não foi observada para a malaquita neste ensaio. A primeira é que o índice de refração do pigmento está fora do intervalo estudado, o que é provável já que os valores encontrados na literatura variam de 1,655 a 1,900 e os índices acima de 1,800 não puderam ser analisados devido à indisponibilidade de líquidos de imersão com um n

superior a este. A segunda hipótese é que a cor do pigmento ou dos líquidos de imersão impediria a visualização de uma concordância de índices devido a sua influência sobre a forma das curvas de transmissão. A terceira hipótese é que o protocolo utilizado apresenta certos problemas que impedem a observação de uma concordância de índices.

5.1.2. Testes com a alumina

O protocolo previamente utilizado no ensaio de determinação do índice de refração da malaquita foi baseado no protocolo desenvolvido por Serge Itjoko (2008) [32] em sua tese de doutorado a partir do qual ele determinou com sucesso o índice de refração de partículas de alumina- α . Este ensaio com a alumina- α foi reproduzido com o intuito de detectar um possível erro com o protocolo previamente utilizado para determinar o índice de refração da malaquita.

Itjoko (2008) [32] não fornece informações muito precisas sobre o protocolo utilizado em seus ensaios. Em sua tese ele relata que uma quantidade indeterminada de alumina foi inserida em uma cubeta de quartzo de 2 mm com um volume indeterminado de líquido de imersão. Em seguida, apenas análises da transmissão difusa da mistura resultante foram realizadas. O ensaio é repetido para líquidos com um índice de refração entre 1,7400 e 1,7750.

Se uma grande quantidade de alumina e líquido de imersão for inserida na cubeta, a maior parte das partículas de alumina se sedimentam e apenas as partículas de granulometria fina permanecem em suspensão. Inicialmente, foram feitas medidas da transmissão difusa das partículas precipitadas, como no ensaio realizado anteriormente com a malaquita. No entanto, os resultados foram muito diferentes dos obtidos por Itjoko (2008) [32] e uma concordância de índices de refração não foi observada.

Porém, o líquido de imersão, inicialmente incolor e transparente, adquire uma certa coloração na presença de partículas de alumina em suspensão que também são incolores e transparentes (Figura 13). Como nem o líquido nem as partículas são inicialmente coloridas, a coloração provavelmente vem de um efeito óptico causado por uma concordância de índices de refração para determinado comprimento de onda.

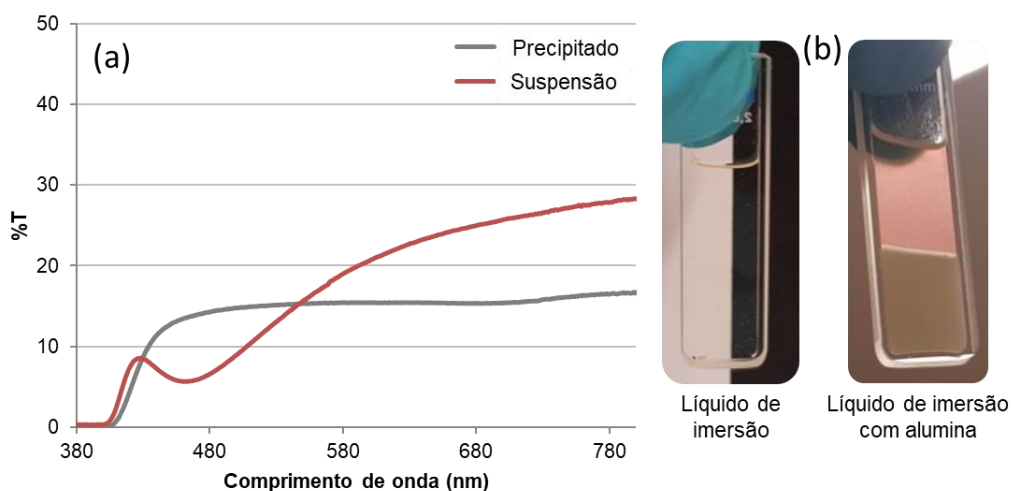


Figura 13. Resultados das medidas da transmissão difusa da alumina precipitada e em suspensão (a). Cubetas contendo apenas o líquido de imersão (incolor) e a mistura de alumina e líquido de imersão (b).

Se os índices de refração do pigmento e da alumina fossem iguais em todo o espectro visível, a mistura do líquido de imersão com as partículas de alumina suspensas seria transparente, uma vez que nenhum comprimento de onda seria espalhado. No entanto, a solução é colorida, sinal de que há difusão da luz incidente de maneira heterogênea ao longo do espectro visível.

O índice de refração de ambos (líquido e pigmento) deve, portanto, ser igual para um único comprimento de onda no qual a difusão da luz seria mínima. Para os outros comprimentos de onda, a difusão continuaria a ocorrer. As medidas de transmissão difusa foram então repetidas para a alumina em suspensão. Uma concordância de índices de refração foi observada para um comprimento de onda em torno de 460 nm (Figura 13a), como evidenciado pela presença de um mínimo local no espectro de transmissão. A cor avermelhada apresentada pela suspensão surgiu então desta concordância de índices de refração da alumina e do líquido de imersão.

A etapa seguinte consistiu na criação de soluções pouco concentradas de alumina em líquidos de imersão e a medida da transmissão destas soluções. Foram criadas soluções a uma concentração de 200 g/L de alumina para os oito líquidos de imersão estudados.

Os resultados das medidas de transmissão difusa são dados na Figura 14. A mudança de cor observada com o aumento do índice de refração do líquido deve-se a uma concordância de índice de refração em diferentes comprimentos de onda. Quando a concordância de índices ocorre em comprimentos de onda mais próximo da região do vermelho, menor a quantidade de ondas ao redor desses comprimentos que são espalhadas e mais importante a difusão se torna na região do azul. Os resultados são bastante semelhantes aos obtidos por [32].

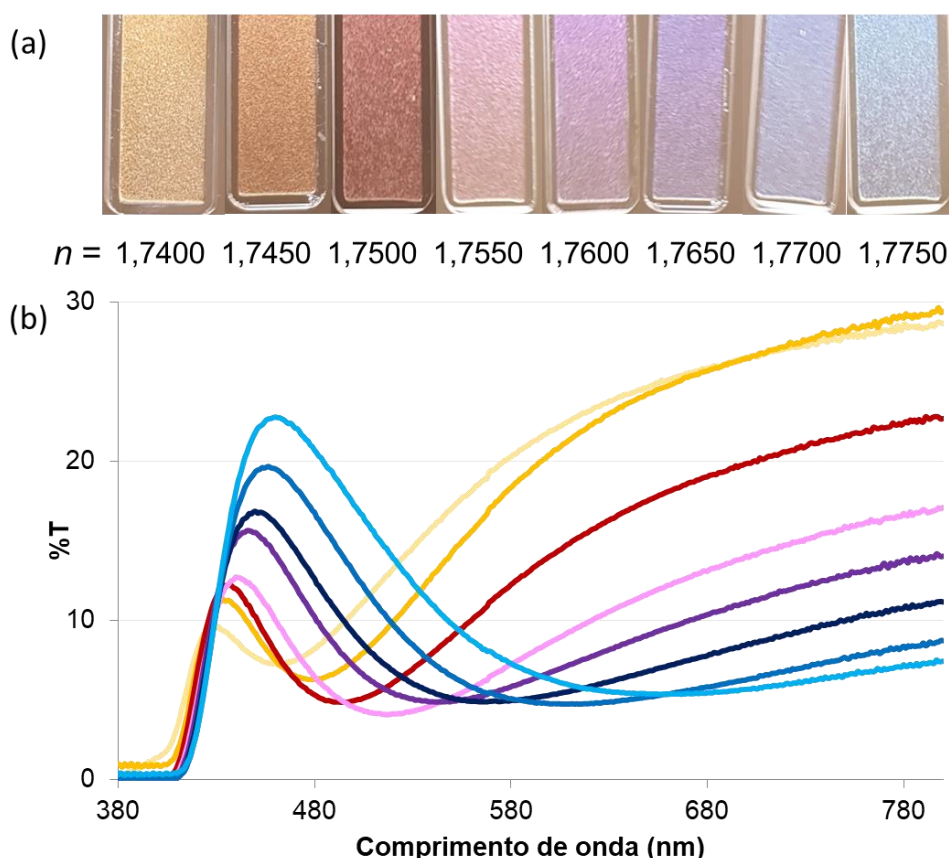


Figura 14. Resultados obtidos para as medições da transmissão difusa da mistura de alumina com diferentes líquidos de imersão a uma concentração de 200 g/L. Cada curva é colorida de acordo com a cor final da suspensão (a).

Como mostrado neste ensaio, a determinação do índice de refração da alumina só foi possível para suspensões ou soluções pouco concentradas de partículas em líquidos de imersão, o que implica modificar o protocolo utilizado previamente para determinar o índice de refração da malaquita. Portanto, um novo protocolo deve ser criado considerando esta limitação e levando em consideração o possível efeito da sedimentação dos pigmentos que deveriam idealmente estar em suspensão.

5.1.3. Definição do novo protocolo

O seguinte protocolo foi criado com base na análise das suspensões de alumina descrita no tópico anterior e também nos artigos de Niskanen *et. al* [34,35] nos quais foram determinados os índice de refração de partículas incolores em soluções de baixa concentração. Nestes artigos foram utilizadas concentrações de 20 g/L e 40 g/L para cubetas de 10 mm, o que garantiu uma medição de massa fácil e reprodutível. Além disso, o problema da sedimentação de partículas foi resolvido pela agitação do recipiente antes da medição e fazendo uma medida rápida da transmissão.

Testes foram realizados a fim definir a concentração ideal e limitar a precipitação dos pigmentos durante a medição. A transmissão difusa de soluções de alumina em 55 μ L de líquido índice ($n = 1,7400$) numa cubeta de 2 mm foi medida para diferentes concentrações (10 g/L; 40 g/L; 200 g/L e 1000 g/L). Antes da medição, a cubeta foi agitada durante 5 s. Então, ao fim da agitação, um cronómetro foi iniciado para efetuar as medições sempre no mesmo momento. A taxa de aquisição do espectrofotômetro foi alterada de 600 nm/min para 2000 nm/min, reduzindo assim o tempo de medição.

O efeito da concentração de partículas de alumina nos espectros de transmissão difusa é mostrado na Figura 15. Para as soluções de 10 e 40 g/L, a intensidade do sinal não é suficiente para que a concordância de índice seja visível nas curvas. Além disso, a medição da massa do pigmento não foi fácil nem reproduzível tendo em vista o pequeno volume da solução final. Para concentrações mais elevadas, a concordância dos índices torna-se visível e a medição da massa é mais fácil e reprodutível.

A concentração escolhida para os ensaios futuros foi a de 200 g/L. Concentração essa mais elevada do que a utilizada por Niskanen *et. al*. (2010) [36]. Isto pode ser explicado pelos diferentes tamanhos de cubeta utilizados. Niskanen *et. al* (2010) [35] utilizou uma cubeta de 10 mm e, portanto, uma concentração menor de pigmento pode ser utilizada. Como uma cubeta menor foi utilizada neste estudo, a concentração de partículas no meio teve que ser maior.

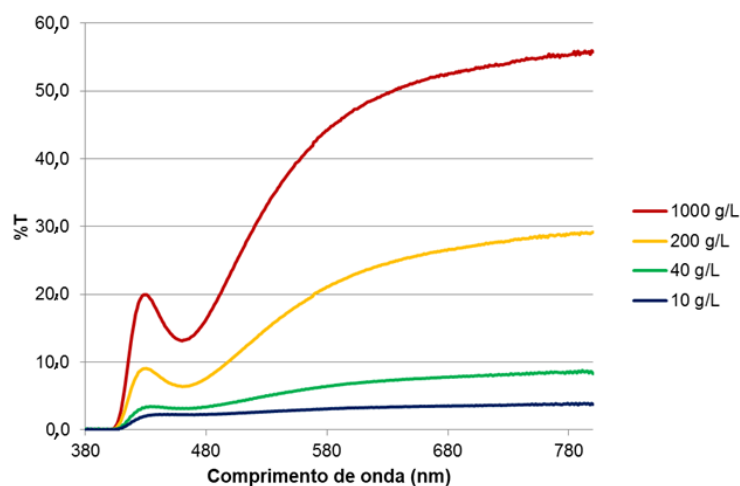


Figura 15. Efeito da concentração de suspensões de alumina em líquido de imersão ($n = 1,7400$) sobre o seu espectro de transmissão difusa.

Um ensaio adicional também foi realizado para determinar o efeito do tempo decorrido entre o fim da agitação e o início da análise sobre os espectros de transmissão difusa para uma solução de 200 g/L de alumina- α . A cubeta contendo a solução de alumina e o líquido de imersão foi agitada durante 5 s e as medidas de transmissão difusa foram feitas a cada minuto. Os resultados são mostrados na Figura 16. A intensidade da luz dispersa diminui em função do tempo decorrido entre o fim da agitação e o início da medição. No entanto, o comprimento de onda no qual ocorre o acordo de índices permanece constante.

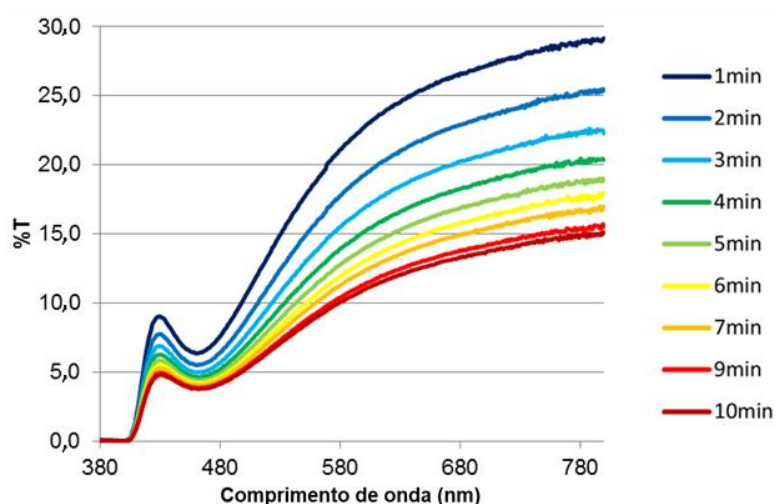


Figura 16. Efeito do tempo decorrido entre o fim da agitação e o início da medição nas curvas de transmissão difusa para uma solução de 200 g/L de alumina α em um líquido de imersão com um índice de $n = 1,7400$.

A realização destes ensaios permitiu a criação do seguinte protocolo (Anexo 3): Pesar 11 mg do pigmento a ser analisado em um béquer de 10 mL, adicionar 55 μ L do líquido de imersão e misturar para obter uma solução de 200 g/L. Injetar a mistura em uma cubeta de 2 mm e conservá-la até ao momento da análise. Antes de análise no espectrofotômetro, agitar a cubeta durante 5 s e iniciar um cronômetro no fim da agitação. Efetuar as medidas de transmissão difusa 45 s após o fim da agitação e medições de transmissão total após 1 min 45 s, com uma taxa de aquisição de 2000 nm/min. A solução não é agitada novamente para a medição da transmissão total para permitir a observação de uma solução com uma “concentração” supostamente diferente daquela analisada à 45 s devido à sedimentação de parte do pigmento.

5.1.4. Determinação do índice de refração da magnesita

Para validar o protocolo criado com a alumina, este foi aplicado no caso da magnesita. Este parecia ser o caso mais simples, uma vez que a magnesita é o único pigmento branco usado neste estudo e, portanto, não haveria a presença indesejada de mínimos ou máximos locais originários da cor das partículas. Além disto, segundo a literatura, ela possui um índice de refração entre 1,5 e 1,65 o que permitiria uma análise de toda a gama na qual o índice do pigmento poderia ser encontrado. Os espectros de transmissão difusa e total são dados na Figura 17.

Em índices de refração mais elevados constata-se a presença de mínimos locais a cerca de 680 nm, o que poderia indicar uma concordância entre o índice da magnesita e dos líquidos de imersão. No entanto, a posição desses mínimos locais deveria mudar de posição (comprimento de onda) quando o índice de refração do líquido de imersão muda, o que não é o caso.

Estes mínimos locais também estão presentes nas curvas de transmissão total, o que indica que elas não provêm de uma concordância de índices, pois as curvas de transmissão totais deveriam ser planas neste caso, já que toda a luz transmitida pela amostra (difusa e especular) é medida. Estes mínimos de transmissão, portanto, originam-se de uma absorção dos líquidos de imersão neste comprimento de onda específico, como constatado pelas curvas de transmissão dos líquidos sozinhos.

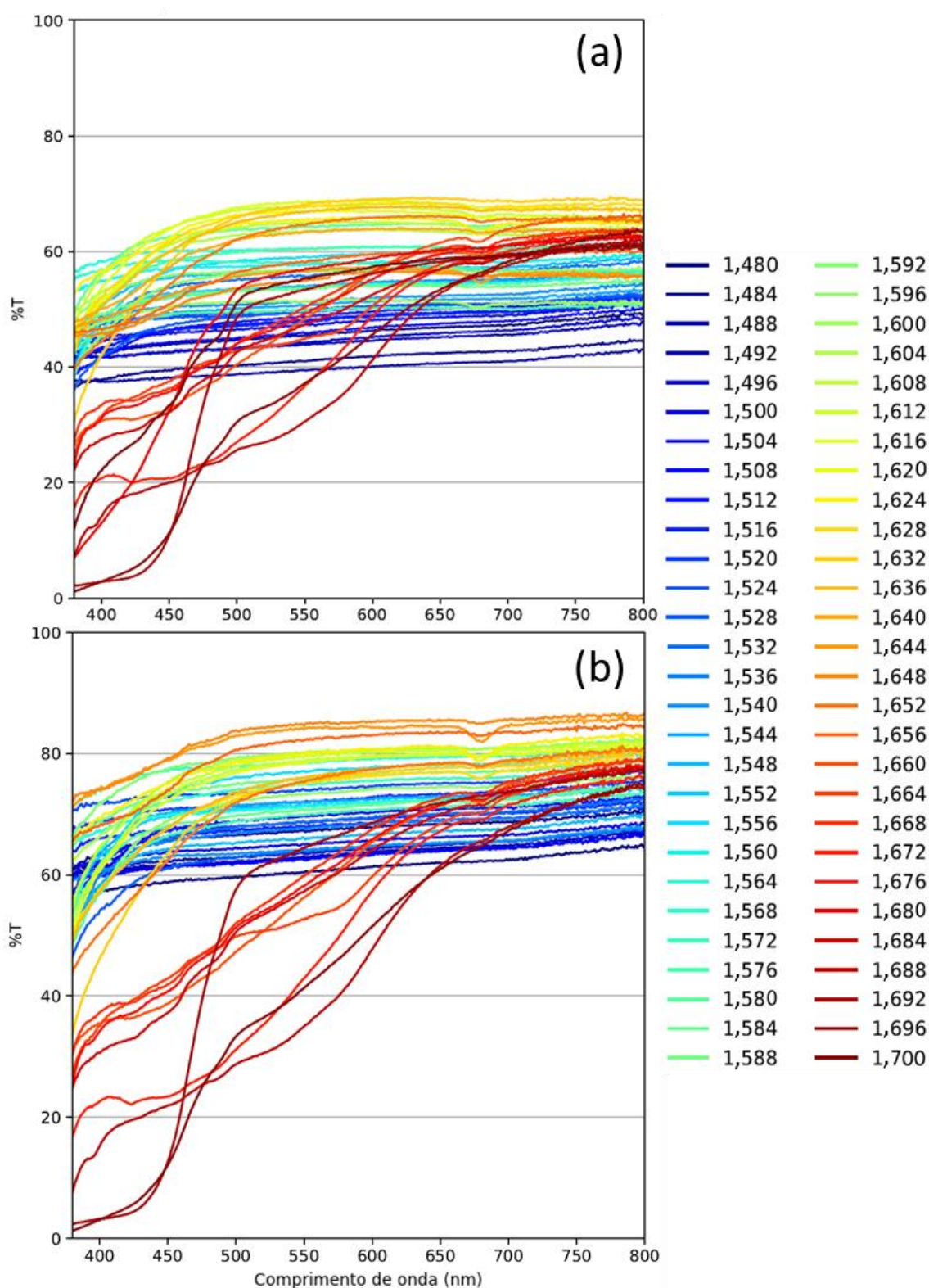


Figura 17. Resultados das medidas de transmissão difusa (a) e total (b) da magnesita em solução com líquidos de imersão à 200 g/L para diferentes líquidos de imersão. O índice de refração (n) do líquido utilizado para obter cada curva é dado à direita.

Mesmo com o novo protocolo, não foi possível determinar o índice de refração da magnesita. Uma hipótese para explicar esta impossibilidade de determinação dos índices é que o índice de refração do pigmento está fora do intervalo, o que parece improvável dado que este intervalo já foi alargado em relação aos valores encontrados na literatura. Uma segunda hipótese seria o molhamento ineficiente do pigmento pelos líquidos de imersão que não deslocam completamente o ar adsorvido sobre as partículas, impedindo a análise da interação da luz na interface líquido de imersão/pigmento. Esta é a explicação mais provável tendo em vista a baixa molhabilidade de sistemas constituídos por partículas finas como é o caso dos pigmentos.

Para ensaios futuros, a melhora da molhabilidade destes pigmentos pode ser explorada. Paralelamente, um modelo óptico pode ser constituído para modelizar as curvas de transmissão dos pigmentos dispersos em uma matriz como no caso das camadas pictóricas. As curvas traçadas por este modelo podem então ser ajustadas às curvas de transmissão reais, determinando assim o índice de refração e coeficiente de absorção do pigmento.

5.2. Análise das propriedades ópticas das camadas pictóricas

Vários testes foram realizados com os três pigmentos estudados a fim de avaliar a influência da sua concentração e da espessura das camadas pictóricas sobre seus espectros de transmissão e reflexão. O objetivo foi criar uma extensa base de dados com espectros de referência que possibilitariam a validação dos métodos de cálculo da diferença espectral desenvolvidos pelo instituto de pesquisa XLIM e também possibilitariam o desenvolvimento dos modelos ópticos do CRCC com o objetivo de simular as propriedades ópticas destas camadas. Muitos ensaios foram realizados, mas tendo em vista a influência similar da espessura e concentração sobre as propriedades ópticas de camadas pictóricas contendo diferentes pigmentos, apenas dois destes ensaios serão detalhados.

5.2.1. Influência da espessura

O teste realizado mostra o efeito da espessura das camadas pictóricas de hematita sob suas propriedades ópticas. A concentração de hematita dispersa em

goma-arábica foi fixada em 2,62 g/L. A Figura 18 mostra a influência da espessura das camadas sobre as medidas de transmissão e reflexão da superfície mate.

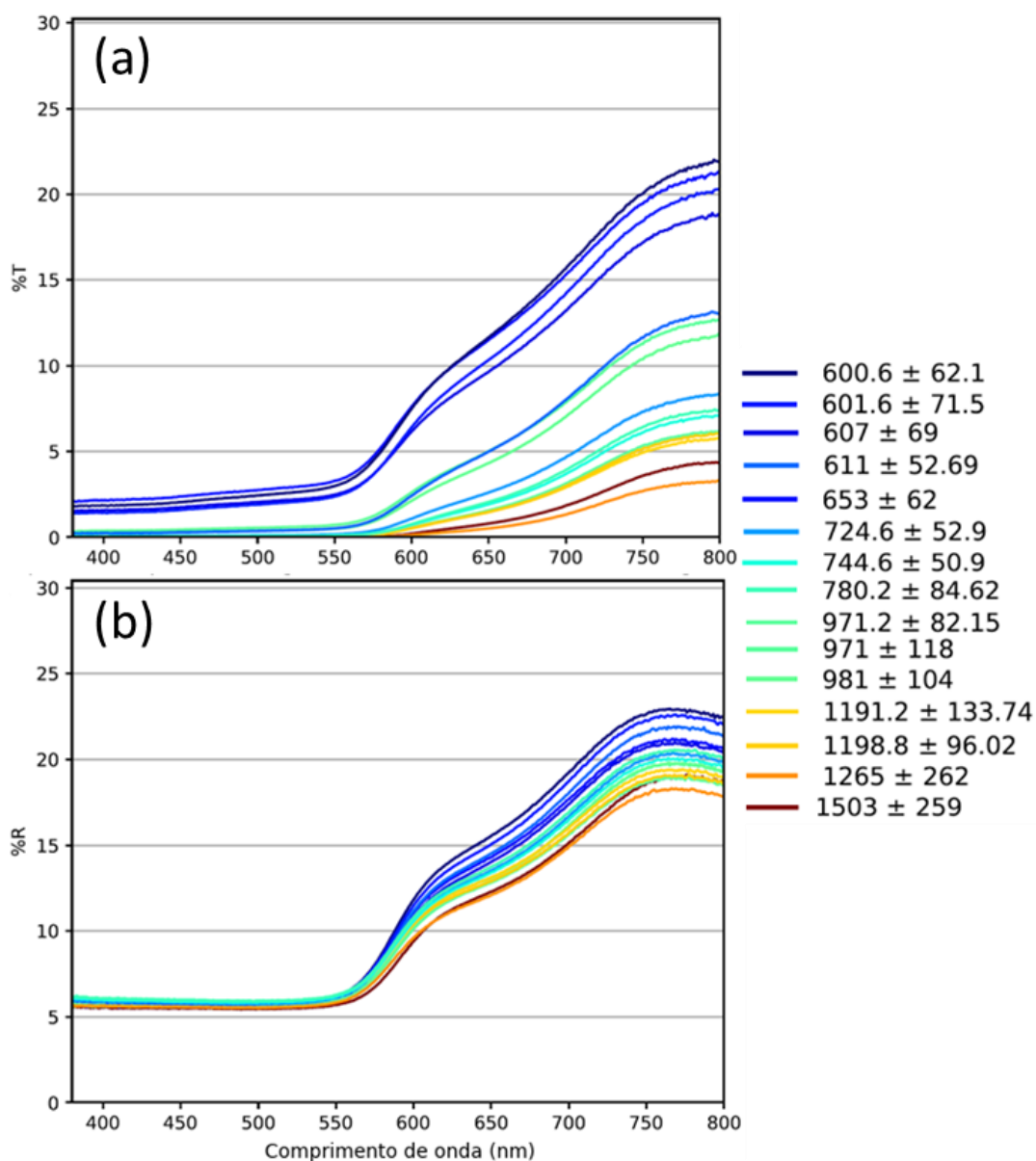


Figura 18. Espectro de transmissão difusa (a) e reflexão difusa (b) para a superfície mate das camadas pictóricas contendo hematita. A espessura das camadas (direita) é fornecida em micrômetros.

A componente difusa da transmissão e da reflexão diminui consideravelmente com o aumento da espessura das camadas. A fração especular é nula tanto na transmissão quanto na reflexão, o que era esperado tendo em vista que a superfície é mate.

Os resultados das medidas de transmissão e reflexão sobre a superfície brilhante são dados na Figura 19. Como para a superfície mate, a transmissão difusa diminui consideravelmente com o aumento da espessura das camadas e a fração transmitida especularmente é zero, de maneira similar à superfície mate.

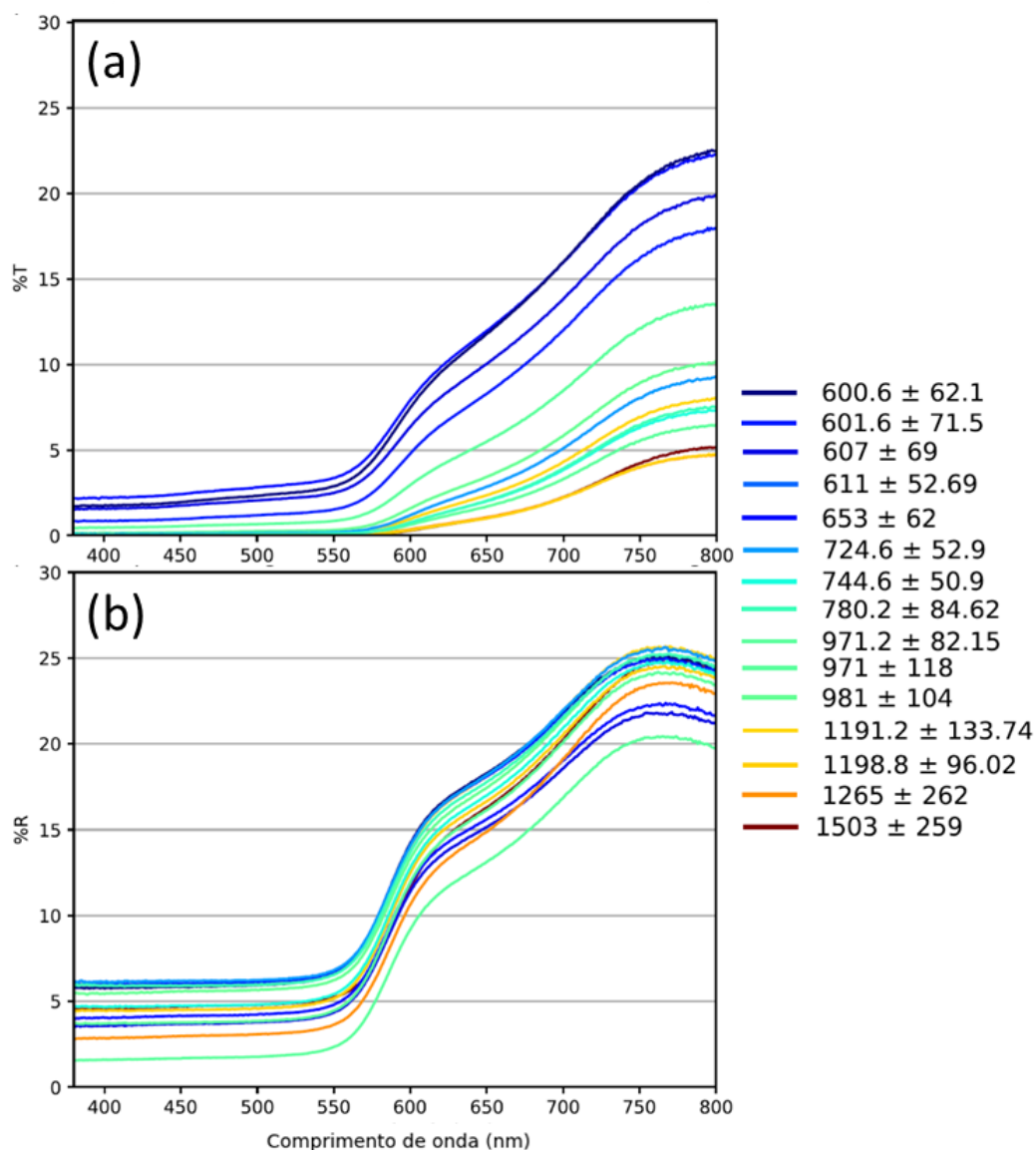


Figura 19. Espectro de transmissão difusa (superior) e reflexão difusa (inferior) para a superfície brilhante das camadas pictóricas contendo hematita. A espessura das camadas (direita) é fornecida em micrômetros.

No entanto, como mostrado na Figura 20, a intensidade da luz especularmente refletida não se altera de maneira coerente com a mudança na espessura das camadas. Este comportamento não é originário de um possível erro de medição, mas sim de um problema com a fabricação das camadas pictóricas.

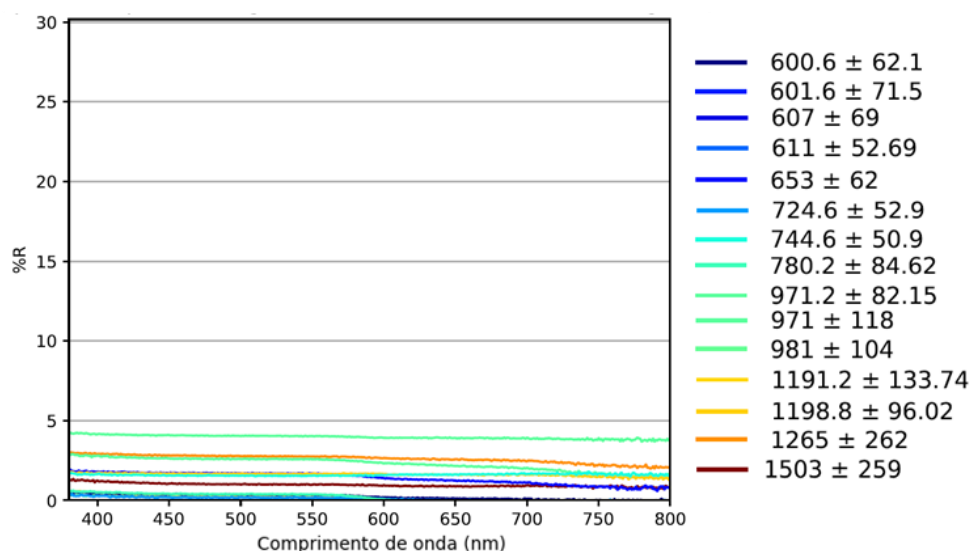


Figura 20. Espectros de reflexão especular para a superfície brilhante das camadas pictóricas contendo hematita. A legenda indica a espessura das camadas em micrômetros.

Durante a secagem, as camadas contraem-se com a evaporação da água inicialmente presente na solução de goma-arábica. A superfície mate, em contato com o molde, não é afetada por esta deformação. No entanto, a superfície brilhante em contato apenas com o ar, é afetada. A dispersão destes resultados deve-se, portanto, aos efeitos geométricos na superfície (Figura 21). Estes efeitos também são a origem da grande dispersão observada nas medidas de espessura.



Figura 21. Superfície brilhante das camadas de hematita.

5.2.2. Influência da concentração

Além das análises de camadas pictóricas de diferentes espessuras, a base de dados foi complementada com a análise de camadas contendo diferentes concentrações de pigmentos. Os resultados apresentados na Figura 22 são para as medidas de transmissão e reflexão difusas das camadas contendo malaquita em

diferentes concentrações. A espessura das camadas analisadas é similar e em torno de $597,7 \pm 21,9 \mu\text{m}$.

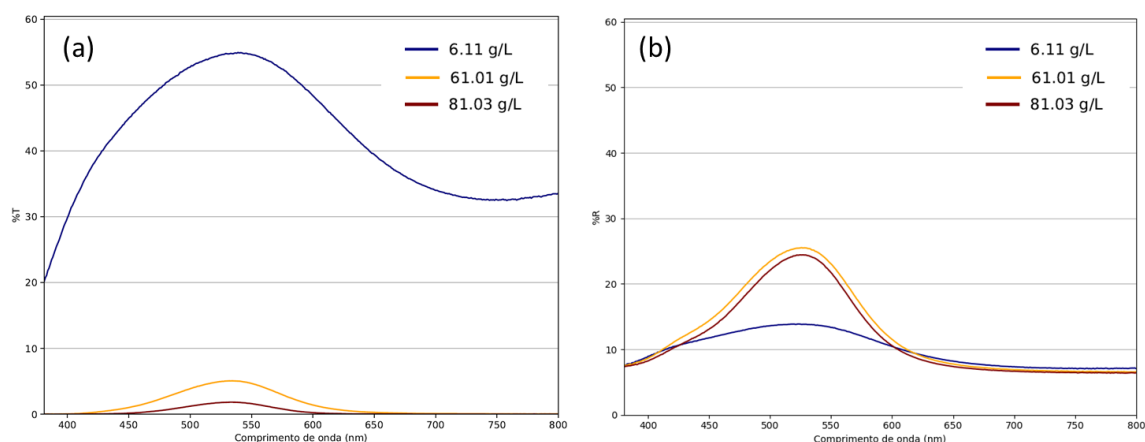


Figura 22. Espectro de transmissão difusa (esquerda) e reflexão difusa (direita) para a superfície mate das camadas pictóricas contendo malaquita em diferentes concentrações. A espessura das camadas mostradas neste ensaio é próxima de $597,7 \pm 21,9 \mu\text{m}$.

Como esperado, intensidade da luz transmitida de maneira difusa diminui consideravelmente com o aumento da concentração de malaquita. Este comportamento é similar ao longo de todo o espectro visível.

No entanto, o comportamento da luz refletida não é o mesmo para todos os comprimentos de onda. Na região do vermelho ($> 625 \text{ nm}$) e do violeta ($< 440 \text{ nm}$) a mudança da concentração do pigmento não altera a reflexão destes comprimentos de onda. A alteração só é notada na região do pico característico da malaquita. Como observado pelos picos mais pronunciados para concentrações mais elevadas de malaquita. As duas concentrações mais elevadas apresentam um comportamento similar, o que não era esperado. No entanto, isto pode ser explicado pela variação de espessura das camadas pictóricas que, em valores de concentração próximos, pode induzir um certo erro.

Os erros inerentes à análise de materiais são um parâmetro fundamental que deve ser muito bem controlado. Especialmente em casos como o deste trabalho onde a base de dados criada será utilizada no desenvolvimento de um modelo óptico para simular numericamente as propriedades das camadas pictóricas. Estes erros

influenciarão tanto a qualidade do modelo óptico desenvolvido como a pesquisa sobre o desenvolvimento de novas expressões para medida da distância espectral.

Portanto, os erros devem ser reduzidos e controlados de maneira a diminuir a dispersão dos dados coletados e melhorar a qualidade das simulações. Neste trabalho, este controle foi feito através da padronização do método de fabricação e análise das camadas pictóricas. No entanto, mesmo após esta padronização vemos que os erros ainda influenciam significativamente os dados obtidos. Para que esta influência fosse reduzida o número de camadas pictóricas similares analisadas foi aumentado, tornando possível o uso de métodos estatísticos para a correção destes dados. No entanto, um número mais elevado de análises ainda é necessário e o impacto de diferentes parâmetros de fabricação destas camadas ainda podem ser explorados.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho possuiu dois objetivos. O primeiro foi determinar os índices de refração e coeficientes de absorção dos pigmentos de interesse: hematita, malaquita e magnesita. Uma revisão da literatura foi realizada para determinar se estes valores eram conhecidos. Foi observado que a variação destes valores em função do comprimento de onda da radiação incidente era conhecida para a hematita, mas não para a malaquita e a magnesita.

Uma variação do método de imersão foi utilizada para determinar a variação dos índices de refração dos diferentes pigmentos em função do comprimento de onda incidente. Foi demonstrado que este método funciona perfeitamente para partículas de alumina- α . No entanto, ele não permitiu a determinação das constantes ópticas dos pigmentos utilizados neste estudo. A hipótese mais provável para explicar este comportamento seria o molhamento ineficiente do pigmento pelos líquidos de imersão que não deslocam completamente o ar adsorvido sobre as partículas, impedindo a análise da interação da luz na interface líquido de imersão/pigmento.

A segunda parte deste projeto foi dedicada à fabricação e análise das propriedades ópticas das camadas pictóricas com o objetivo de criar uma base de dados para trabalhos futuros. Uma aplicação em Python foi desenvolvida para permitir um rápido tratamento e visualização dos dados obtidos nestas análises. A influência de diferentes parâmetros de fabricação das camadas pictóricas sobre as suas propriedades ópticas foi estudada e levou à criação de uma extensa base de dados. Esta base permitirá aprofundar o estudo sobre as propriedades ópticas das camadas pictóricas, comparando-as com os dados criados por uma simulação física destas camadas. Ela também será utilizada em outros trabalhos que se interessam na criação de novos métodos para determinar as distâncias espectrais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, a melhora da molhabilidade dos pigmentos estudados pode ser explorada para determinar se este é realmente o problema que impediu a determinação de seus índices de refração. Paralelamente, um modelo óptico pode ser constituído para modelizar as curvas de transmissão dos pigmentos dispersos em uma matriz como no caso das camadas pictóricas. As curvas traçadas por este modelo podem então ser ajustadas às curvas de transmissão reais, determinando assim os índices de refração e coeficiente de absorção dos pigmentos.

Além disso, a base de dados espectrais construída pode continuar sendo complementada. Isto permitiria o aumento do número de dados disponíveis e o uso de métodos estatísticos sobre os dados já obtidos. Além disso, a influência de outros parâmetros de fabricação das camadas pictóricas (como a granulometria do pigmento) sobre as suas propriedades ópticas pode ser estudada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Cucci, J.K. Delaney, M. Picollo, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 2070–2079.
- [2] F. Rosi, C. Miliani, R. Braun, R. Harig, D. Sali, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 5258–5261.
- [3] C. Fischer, I. Kakoulli, *Stud. Conserv.* 51 (2006) 3–16.
- [4] E. Isacco, J. Darrah, *Artibus Asiae* 53 (1993) 470.
- [5] S.A. Robila, *Int. J. Remote Sens.* 26 (2005) 5629–5650.
- [6] R. Jarrige, *Détermination Des Propriétés Optiques de Matériaux Granulaires*, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [7] G. Latour, *Les Couches Picturales Stratifiées : Analyse et Modélisation de l’aspect Visuel*, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [8] A. Tolosa, N. Alcón, F. Sanmiguel, O. Ruiz, in: 2012, pp. 1–10.
- [9] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University, 6th ed., Oxford University Press, Oxford, 2001.
- [10] M. Elias, J. Lafait, *La Couleur: Lumière, Vision et Matériaux*, Éditions Belin, Paris, 2006.
- [11] B. Maheu, J.N. Letoulouzan, G. Gouesbet, *Appl. Opt.* 23 (1984) 3353.
- [12] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *Minerais Constituintes Das Rochas - Uma Introdução*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1966.
- [13] F. Perego, *Dictionnaire Des Matériaux Du Peintre*, Belin, Paris, 2005.
- [14] D. Damour, *Pigments et Recettes : Les Secrets Du Métier de l’artiste Peintre Du XXIe*, 2016.
- [15] B. Berrie, *Artists’ Pigments - a Handbook of Their History and Characteristics*, Archetype, London, 2007.
- [16] M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S.M.A. Durrani, *J. Alloys Compd.* 521 (2012) 178–182.
- [17] V. Goossens, J. Wielant, S. Van Gils, R. Finsy, H. Terryn, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 489–493.
- [18] F. Hund, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 20 (1981) 723–730.
- [19] M.R. Querry, *Optical Constants*, Kansas City, Missouri, 1985.
- [20] A. Roy, *Artists’ Pigments - a Handbook of Their History and Characteristics*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [21] B. Guineau, *Glossaire Des Matériaux de La Couleur*, Turnhout, Belgium, 2005.

- [22] A. Thomas, *Gemstones*, New Holland Publ, London, 2009.
- [23] M.G. Brik, *Phys. B Condens. Matter* 406 (2011) 1004–1012.
- [24] R. Smith, F. and Montgomery, *The Chemistry of Plant Gums and Mucilages*, New York, N. Y., 1989.
- [25] J.N. BeMiller, *Carbohydr. Chem. Food Sci.* (2018) 313–321.
- [26] R. Dror, Y., Cohen, Y., Yerushalmi-Rozen, J. *Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 3265–3271.
- [27] R.L. Davidson, *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*, McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1980.
- [28] A.A. Mariod, *Chemical Properties of Gum Arabic*, Elsevier Inc., 2018.
- [29] R. Whistler, *Industrial Gums*, Academic Press, New York, NY, 1973.
- [30] R. Taft, L.E. Malm, *J. Phys. Chem.* 35 (2005) 874–892.
- [31] O.E. Araujo, *J. Pharm. Sci.* 55 (1966) 636–639.
- [32] S. Itjoko, *Optimisation Des Propriétés Radiatives de Revêtements Alumine/Luminophores Pour Lampes Fluorescentes*, Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris-VI), 2008.
- [33] I. Niskanen, K. Hibino, J. Rätty, *Talanta* 149 (2016) 225–236.
- [34] I. Niskanen, J. Rätty, K.E. Peiponen, *Talanta* 115 (2013) 68–73.
- [35] I. Niskanen, J. Rätty, K.-E. Peiponen, *Appl. Opt.* 49 (2010) 3428.
- [36] I. Niskanen, K.E. Peiponen, J. Rätty, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 558–561.